N° d'Ordre
13

THÈSES

PRÉSENTÉES POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES

DE L'UNIVERSITÉ DE BESANÇON (*Géologie*)

par Carey C. DOBBS

DIPLOMÉ DE MAITRISE ÈS SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE VIRGINIE

Première Thèse : *Les Schistes bitumineux du Toarcien de la Haute-Saône, les huiles lourdes qu'ils renferment.*

Deuxième Thèse : *Propositions données par la Faculté.*

Soutenues le 2 Juillet devant la Commission d'examen

M. Fournier, *Président.*
M. Parmentier, M. Bresson } *Examinateurs.*

BESANÇON

IMPRIMERIE MILLOT FRÈRES

20, Rue Gambetta, 20

1927

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Les Schistes bitumineux du Toarcien de la Haute-Saône,

les huiles lourdes qu'ils renferment

UNIVERSITÉ DE BESANÇON

FACULTÉ DES SCIENCES

Doyen

M. Chaudier (✻, ❀ I.).

Assesseur

M. Parmentier (✻, ❀ I.).

Professeurs

M. Lebeuf (✻, ❀ I.), *Astronomie.*

M. Bachelier (✪, ❀ I.), *Calcul différentiel et intégral.*

M. Andrade (✻, ❀ I.), *Mécanique rationnelle et appliquée.*

M. Chaudier (✻, ❀ I.), *Physique.*

M. Tourneux (✪, ✪, ❀ A.), *Chimie générale.*

M. Tissier (✻, ❀ I), sénateur, *Chimie appliquée.* — M. Joannis (❀ A.), *chargé du cours.*

M. Fournier (❀ I., M. ✪), *Géologie et Minéralogie.*

M. Marceau (❀ I.), *Zoologie.*

M. Parmentier (✻, ❀ I.), *Botanique.*

M. Eberhardt (✻, ❀ I.), *Botanique agricole.*

M. Arcay (❀ A., ✪), *Chronométrie.*

Secrétaire de l'Université : M. Rolland (❀ I.).

A Mon excellent et honoré Maitre,

M. FOURNIER

PROFESSEUR DE GÉOLOGIE ET DE MINÉRALOGIE

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE BESANÇON

Hommage de profonde reconnaissance et d'affectueuse gratitude de son élève,

Carey C. Dobbs.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546501_0057

A MA FEMME

A MON PÈRE

A LA MÉMOIRE DE MA MÈRE

A MES DEUX FRÈRES

A MA SŒUR

A MA FAMILLE

INTRODUCTION

Tout le monde en France reconnaît maintenant l'urgence de réaliser une production nationale de pétrole, qui réponde aux besoins économiques du pays. Actuellement, il n'existe plus qu'un petit nombre de mines pétrolifères dans le monde. Il y a quelques compagnies françaises d'exploitation en Pologne, en Roumanie, et des possibilités en Russie. Dernièrement, Madagascar a révélé d'importants gisements bitumineux, dont on peut espérer quelque profit. En France, les pétroles de Pechelbronn ont donné, l'an dernier, près de 80.000 tonnes. Quand on constate le tonnage considérable de l'importation du pétrole en France, on juge de la nécessité de l'exploitation de toutes ses mines.

L'intérêt national de la France impose de grands efforts techniques et financiers, en vue de l'exploitation et de la mise en valeur des gisements de schistes, car l'accroissement énorme de la consommation des combustibles liquides a attiré l'attention, même dans les pays à grande production de pétrole, comme les Etats-Unis, sur la possibilité d'utiliser les ressources accessoires que ces schistes peuvent fournir. Des expériences et des recherches ont été commencées par le bureau des mines du Colorado : le gouvernement a voté un crédit de 90.000 dollars, pour encourager la distillation des schistes bitumineux. Il y a déjà quelques compagnies qui distillent les schistes avec profit, dans les Etats de Nevada et de Californie.

Le sol français est riche en schistes bitumineux; on en trouve d'importants gisements dans plusieurs provinces de France.

On extrait des schistes une huile minérale qui, après distillation, fournit des goudrons, des essences, des huiles lourdes et des huiles légères. Les schistes du Doubs, du Jura et de la Haute-Saône, qui sont riches en soufre, peuvent, par distillation, servir à la fabrication de l'ichthyol, employé en pharmacie contre les maladies de la peau, etc. Les goudrons sont employés dans la fabrication des mastics asphaltiques et dans celle de différents produits. Les essences peuvent être utilisées pour les moteurs d'automobiles, à la place des essences de pétrole ; les huiles légères remplaçent le pétrole lampant pour les moteurs fixes à explosion, et les huiles lourdes de schiste remplacent avantageusement les huiles lourdes de pétrole pour les moteurs Diesel et semi-Diesel.

M. Fournier a reconnu l'importance de la distillation des schistes, et a, depuis longtemps déjà, commencé l'étude de ce sujet intéressant. Il a confié ce travail à deux de mes camarades : l'un a distillé les schistes du Doubs, et le second les schistes du Jura. Je me propose d'entreprendre ici l'étude des schistes de la Haute-Saône. Ce travail sera donc le complément des précédents, et permettra de faire une comparaison entre les divers schistes bitumineux de Franche-Comté. J'ai essayé de perfectionner les méthodes de distillation des schistes, et d'analyser les huiles qui en proviennent.

***

Je profite de l'occasion qui m'est donnée pour dire combien les deux années que j'ai passées en France m'ont été profitables. Je garderai de l'Université de Besançon et de tous les amis que j'ai eus durant mon séjour ici, le meilleur des souvenirs, et je ferai, dans mon pays, l'éloge de la France.

J'adresse spécialement à mes professeurs : MM. Fournier, Bresson, Martinet, Vieille, Villat, pour leur patience, leur bonté et leur aide, mes sentiments de vive gratitude.

CHAPITRE I[er]

ÉTUDE DES SCHISTES BITUMINEUX

On trouve, sur les deux continents, d'importantes ressources en schistes: il en existe plusieurs dépôts importants dans l'Amérique du Sud, principalement au Brésil; il en existe quelques-uns en Argentine, au Chili et dans l'Uruguay. Il y a de nombreux gisements de schistes bitumineux aux Etats-Unis et au Canada. La production du Canada n'est pas très importante. Aux Etats-Unis, les gisements qui ont le plus attiré l'attention se trouvent dans les Etats de Colorado, Nevada, Utah, Wyoming (âge Eocène) Missouri, Kansas, Arkansas, New-York et Ohio (âge Dévonien).

En Asie, on a découvert récemment des schistes, en Mandchourie et en Mongolie. En Afrique, on signale un gisement au nord de la frontière du Natal et du Transvaal, et d'autres, non moins importants, en Algérie et au Maroc. En Australie, on rencontre des schistes dans la Nouvelle-Galles du Sud (dans le Paléozoïque) : dans la région de Sydney, à Capertee, au Queensland et en Tasmanie. Les gisements les plus importants, en Europe, sont ceux d'Ecosse et d'Autun. On connaît d'autres gisements en Angleterre, en Allemagne, en Espagne, en Suède, en Italie, en Suisse, en Serbie et en Bulgarie.

En France, il existe des gisements de schistes bitumineux dans de nombreuses régions, notamment en Alsace-Lorraine, Franche-Comté, Bourgogne, Savoie, Dauphiné, Languedoc, Provence, Bourbonnais, Nivernais, Auvergne, Béarn et Gascogne. Les principaux bassins sont ceux

d'Autun (Saône-et-Loire) et d'Aumance (Allier). Les schistes bitumineux d'Autun appartiennent au Permien ; ils sont situés à l'ouest du bassin houiller et donnent, par distillation, une moyenne de 90 litres d'huile brute à la tonne.

Le gisement d'Aumance, qui appartient au Permien, est situé au nord-est du centre houiller de Commentry et comprend 2.500 hectares. C'est le plus important, après celui d'Autun. Sa production, en 1913, a été de 61.000 tonnes d'huiles de schistes.

Les roches bitumineuses appartiennent à des formations variées, depuis le Carbonifère jusqu'au Néogène. On les observe dans toutes les assises Tertiaires, depuis le Sannoisien jusqu'au Miocène et même au Pliocène, à Lempdes-lès-Roys, Pont-du-Château, Puy-de-la-Poix, Cournon et Malintrat (Puy-de-Dôme); ces gisements sont situés dans des Péperites. On trouve des schistes d'âge Aquitanien, à Manosque, à Forcalquier (Basses-Alpes), et à Sainte-Suzanne (Basses-Pyrénées). Dans la période secondaire (Sénonien supérieur), à Vagnas (Ardèche) ; dans le Kiméridgien, au lac d'Armaille et à Saint-Champ-Châtenod (Ain) ; dans le Toarcien, à Nancy (Meurthe-et-Moselle), à Morre, Lods, Mouthier (Doubs) ; à Conliège, Salins (Jura) ; près de Vaux (Ain) et à Vassy (Yonne) ; dans l'Infralias, à Saint-Thiébault, Boisset (Jura). De la période primaire (Paléozoïque, Permien), à Autun et Blanzy (Saône-et-Loire), à Aumance (Allier) ; de la période Anthracolithique, à Fréjus (Var) et à Faymoreau (Vendée).

Dans le Toarcien de Franche-Comté, les couches bitumineuses sont, en général, riches en huiles. Celles du Doubs ont été étudiées par M. Grosjean, celles du Jura par M. Dosios. Je me propose ici d'étudier les schistes bitumineux de la Haute-Saône.

Les restes fossiles sont plus ou moins nombreux et diversement conservés, suivant la nature des roches. On rencontre parfois, dans les schistes associés aux charbons bitumineux, des débris végétaux dont la structure orga-

nique est tantôt bien visible, tantôt l'est à peine, ou même pas du tout. Dans ce dernier cas, l'examen microscopique décèle souvent la présence de menus fragments végétaux. Dans les schistes bitumineux, on trouve surtout des empreintes, des restes d'écailles, des dents de Poissons, des débris de Crustacés, de Reptiles, de Lamellibranches, de Gastropodes, des Ammonites, en moules internes et externes, écrasées sans fragmentation, par le poids des sédiments.

Les schistes bitumineux du Toarcien sont désignés souvent sous le nom de schistes à *Posidonomyes*, parce qu'ils renferment des empreintes de *Posidonomya Bronnii*.

Les schistes bitumineux sont des roches sédimentaires, nettement feuilletées et présentant souvent une cassure terreuse irrégulière; ils ont une couleur qui varie, d'après la nature et la proportion des substances organiques qu'ils renferment, depuis le gris-jaune, plus ou moins foncé, jusqu'au noir. On y trouve de petites plaquettes brillantes, brunes ou noires, d'hydrocarbures. Les schistes bitumineux ont une densité qui dépend, en général, des huiles et matières charbonneuses qu'ils renferment, mais, dans la Haute-Saône, la densité est toujours à peu près la même.

On peut, à l'aide d'une lame de couteau tirée dans le sens de la stratification, obtenir de petits copeaux s'enroulant sur eux-mêmes.

Dans la plupart des régions, ces schistes sont d'autant plus compacts qu'ils sont plus riches en hydrocarbures ; mais c'est le contraire qui se produit dans le Toarcien de la Haute-Saône, où les schistes les plus fissiles sont, au contraire, les plus riches. Les schistes bitumineux exposés à l'air se couvrent d'une efflorescence jaune rouille d'hydroxyde de fer et parfois même de cristaux de soufre et d'alun. Ils ont, le plus souvent, une structure très fine et sont constitués par des éléments microscopiques noyés dans une substance d'aspect amorphe.

On trouve les fossiles suivants dans les communes ci-après indiquées :

Céphalopodes

Pachyteuthis abbreviatus : Creveney (Petitclerc).
Megateuthis apicicurvatus (compressus) : Creveney (Petitclerc) ; Haute-Saône (Thirria).
Dactyloteuthis irregularis : Haute-Saône (Thirria) ; Fallon (Bronn) ; Creveney (Petitclerc).
Cœloceras annulatum : Saulx et Vernois (Petitclerc).
Hildoceras bifrons : Fallon (Bronn).
Harpoceras variabile : Creveney (Petitclerc).
Leioceras lythense : Creveney (Petitclerc).
L. serpentinum : Haute-Saône (Thirria).
Lytoceras cornucopiæ : Creveney (Petitclerc).
Ludwigia costula : Creveney (Petitclerc).
Cœloceras crassum : Creveney (Petitclerc).
C. mucronatum : Creveney (Petitclerc).
Grammoceras radians : Creveney (Petitclerc).

Gastropodes

Purpurina patroclus : Creveney (Petitclerc).
Turbo nudus : Creveney (Petitclerc).

Lamellibranches

Astarte Voltzii : Vesoul (d'Orbigny) ; Creveney (Petitclerc)
Leda rostralis : Haute-Saône (Thirria).
Inoceramus dubius : Creveney.
I. fuscus : Creveney.
Posidonomya Bronnii : Haute-Saône (Thirria) ; Creveney (Petitclerc).
Pecten velatus : Creveney (Petitclerc).
Lima galathea : Creveney (Petitclerc).
L. gigantea : Creveney (Petitclerc).
L. pectinoïdes : Creveney (Petitclerc).
L. punctata : Creveney (Petitclerc).
L. Toarcensis : Creveney (Petitclerc).
L. rostralis : Creveney (Petitclerc).
Plicatula Neptuni : Creveney (Petitclerc).

Annélides

Serpula gordialis : Creveney (Petitclerc).
S. segmenta : Creveney (Petitclerc).
S. tricarinata : Creveney (Petitclerc).

Végétaux

Sphærococcites crenitatus : Creveney (Petitclerc).

J'ai trouvé, à Saulx-de-Vesoul, les fossiles suivants :

Posidonomya Bronnii, Voltz.
Cœloceras commune, Sowerby.
Megateuthis tripartitus, Schlotheim.
Harpoceras serpentinum, Schlotheim.
Nucula Hammeri, Goldfuss.

On trouve, dans les Marnes du Toarcien, qui sont superposées aux schistes, les fossiles suivants :

Dactyloteuthis irregularis, Feuille de Gray (Marcel Bertrand ; de Montbéliard (Kilian).
Megateuthis tripartitus, Feuille de Montbéliard (Kilian).
Grammoceras Eseri, Feuille de Gray (Marcel Bertrand); de Montbéliard (Kilian).
Leioceras serpentinum, Feuille de Gray (Marcel Bertrand).
L. subplanatum, Feuille de Gray (Marcel Bertrand).
Lythoceras jurense, Feuille de Montbéliard (Kilian).
Hammatoceras insigne, Feuille de Montbéliard (Kilian).
Littorina duplicata, partout (Sowerby).
Cerithium armatum, Feuille de Montbéliard (Kilian).
Trigonia pulchella, Feuille de Montbéliard (Kilian).
Nucula Hammeri, Feuille de Montbéliard (Kilian).

Origine des schistes bitumineux

Après avoir défini les schistes bitumineux, et en avoir signalé les principaux gisements, nous allons examiner quel a pu être leur mode de formation.

Les conditions de formation et de stratification sont,

jusqu'à un certain point, analogues à celles des couches de charbon. L'on trouve parfois des gisements où les couches de charbon et de schistes bitumineux alternent. Les principaux composants végétaux sont la lignine et la cellulose. En fermentant, la lignine aboutit au charbon, tandis que la cellulose produit du méthane, de l'acide carbonique et des acides gras. Les matières grasses des algues, les cires, les résines et les albumines, sont des hydrocarbures. Les végétaux supérieurs, où la lignine est en majeure partie, donnent des charbons ; les végétaux inférieurs, par contre, donnent des bitumes. Les charbons contenant un peu de bitume, il est naturel de rencontrer ensemble charbon et schistes bitumineux. On rencontre les charbons et les bitumes, mélangés aux sédiments, dans les milieux aquatiques. L'origine des bitumes paraît être mixte; en général, ils proviennent à la fois d'une origine animale et d'une origine végétale.

Il existe, dans la nature, deux sortes de bitumes : les uns libres et les autres non libres, suivant qu'il remplissent des vides de roches bitumineuses, ou qu'ils sont associés à l'élément inorganique de ces roches. Les uns sont dits en gisement secondaire, les autres en gisement primaire.

Les schistes bitumineux proviennent de boues putrides, argileuses, marneuses, siliceuses, quelquefois sableuses, déposées dans des eaux douces, marines ou saumâtres ; ces boues sont composées généralement d'éléments minéralogènes et organogènes, parmi lesquels on distingue des substances colloïdales, minérales et organiques détritiques, le tout associé à des bitumes naturels naissants. Ces boues sont des gels et hydrogels formés, en partie, de colloïdes organo-minéraux. Lorsque la matière inorganique est en majeure partie, on a un *sapropèle*, tandis que, lorsque la matière organique est dominante, on a un *saprocolle*.

Par pression, les sapropèles se transforment en roches dures, que l'on nomme sapropélites, et qui, sous l'action

de phénomènes complexes de métasomatose, donnent, soit des schistes, soit des charbons bitumineux.

Les hydrocarbures des roches-mères de pétrole, comme les schistes bitumineux de la Lorraine et de la Franche-Comté et les schistes à Poissons, sont surtout d'origine animale, tandis que ceux d'Autun, d'Aumance, etc., sont à la fois d'origine animale et végétale. Les végétaux qui ont contribué à la production des hydrocarbures comprennent des algues : Diatomées et Bactériées du Plankton; on trouve aussi, dans ces formations, des Foraminifères benthoniques de mers peu profondes, des Coraux de mers chaudes, des Mollusques et des Poissons. Quoique tous ces éléments organiques vivent dans des conditions différentes, il existe, cependant, une similitude chimique telle qu'ils ont souvent, au même titre, concouru à la formation des schistes bitumineux. Les matières grasses ont été souvent la source principale de production d'hydrocarbures, étant donnée leur résistance à la décomposition.

Les colloïdes jouent un rôle important dans la formation de ces roches, d'abord comme éléments minéralogiques constitutifs, et ensuite comme facteur chimique et physique nécessaire au dépôt des sédiments clastiques résultant des apports terrigènes dans le milieu aquatique. La substance organique étant très divisée, est absorbée par la substance colloïdale qui se dépose sur les fonds. Ces dépôts forment alors des couches successives qui subissent, à l'abri de l'air, les transformations de bituminisation ou d'*incarbonisation* et donnent ensuite naissance à des accumulations de couches bitumineuses.

La mise en place des bitumes s'explique par l'étude des roches-mères et leur mode de formation. Pour des causes internes de gisement, d'ordre purement local, les hydrocarbures peuvent s'accumuler sous forme de nids, de veines, de lits minces ; ces accumulations sont possibles dans les schistes à *Posidonomyes* du Toarcien inférieur.

La mise en place des bitumes secondaires est déterminée par des causes externes de gisement. Sous l'influence des actions tectoniques et des actions de température et de pression, il peut arriver que les hydrocarbures quittent les roches-mères et aillent se loger dans les vides des roches poreuses, d'un niveau généralement supérieur (migration), pour donner lieu à des accumulations plus ou moins importantes, mais ce cas ne se produit pas en Franche-Comté.

Nous examinerons les organismes qui ont formé des dépôts par leur accumulation, ainsi que les facteurs qui causent l'ensevelissement des matières organiques dans les sédiments.

La vitesse d'oxydation dépend de la facilité avec laquelle l'oxygène se renouvelle dans l'eau, ainsi que des matières qui y sont dissoutes ; grâce à l'action des vagues, des marées et des courants provoqués par les différences de température, le renouvellement de l'oxygène s'effectue en profondeur. Les dépôts sont particulièrement abondants, mais rapidement oxydés, dans les eaux contenant la nourriture planktonique. On trouve surtout de riches dépôts dans les roches provenant de la sédimentation des eaux stagnantes, où les organismes sont entraînés d'une façon continue et où ils ne peuvent continuer à vivre.

La phase d'ensevelissement et de fossilisation vient après le dépôt ; c'est cette phase qui arrête l'oxydation. C'est le cas des mers abritées par des récifs coralligènes, des tourbières côtières, des marais salants, ou des forêts de palétuviers. Une sédimentation rapide, effectuée dans des conditions d'oxydation restreinte, constitue, évidemment, un milieu favorable à la production des hydrocarbures. Dans les deltas des fleuves, les organismes sont détruits, et il y a apport de matières organiques provenant des marais formés au voisinage, matières accompagnées de produits abondants de sédimentation. Ces dépôts deltaïques ou lagunaires peuvent atteindre une grande

épaisseur, surtout dans le cas où il se produit en même temps un affaissement de terrain.

Dans les conditions normales de dépôt, les calcaires ne sont pas, en général, pétrolifères et servent seulement de roche-réservoir, excepté dans certaines lagunes, ou à l'abri de massifs coralligènes.

Dans ce cas, les matières organiques peuvent produire d'abondants précipités de carbonates qui contiennent de la magnésie, et qui donnent naissance à des dolomies. Il se forme également des composés sulfurés. A une roche-mère calcaire dolomitique, correspondent des pétroles sulfurés et asphaltiques.

Les schistes à huile sont caractérisés par la présence du kérogène, qui donne, par distillation, des pétroles qui sont riches en carbures non saturés, et quelquefois aussi en éléments sulfureux. Ils paraissaient être formés aux dépens d'éléments tels que les résines et les spores, qui n'ont pas subi de décomposition et qui se sont déposés, avec les argiles, loin des marais originels. Certains schistes à huile se rapprochent autant des charbons que des pétroles, mais présentent toutefois une plus grande similitude avec ces derniers.

Différents facteurs déterminent la composition finale du pétrole brut : la nature de la roche, ses conditions de dépôt, les modifications par réaction sur les roches et les eaux et la transformation chimique de la matière organique.

Dans certains cas, il y a tout d'abord action des aérobies ; mais, les premières transformations sont dues aux anaérobies, qui forment les composés hydrocarburés, sulfurés et phosphorés.

On a reconnu, d'après des études sur les boues récentes, que les microorganismes sont transformés, par les anaérobies, en hydrocarbures analogues au pétrole ; au surplus, on connaît également des bactéries fossiles, dans les roches à pétroles. Ces bactéries ont joué un rôle important, par exemple dans la transformation des graisses

en pétroles. Il subsiste, dans l'huile brute, des éléments azotés qui montrent que l'élimination de ces graisses n'est pas toujours nécessairement totale ; les phosphates demeurent dans les roches-mères et les hydrocarbures lourds se forment plutôt par transformation d'oxygène en CO^2 et H^2O que par polymérisation.

On tend actuellement à accorder plus d'importance aux actions bactériologiques qu'à la distillation lente par pression et température. Cette question est liée à celle de l'importance des migrations. On ne peut que difficilement imaginer le passage des pétroles, à basse température, à travers des schistes compacts, excepté dans le cas de pression intense. Par contre, lorsqu'une série de sédiments devient compacte, l'eau salée, le gaz et le pétrole passent des argiles dans les sables et se rendent vers les bords des synclinaux. On en conclut donc que, lorsque l'action du dynamométamorphisme s'exerce sur les pétroles ; elle semble favoriser la production des hydrocarbures légers, riches surtout en méthane. Lorsque la boue riche en éléments organiques devient compacte sous l'effet du poids des sédiments superposés, l'eau salée, le pétrole, les gaz se portent vers les zones où ils ont à supporter une pression moins forte, et se localisent dans les horizons poreux. Dans ces horizons, il s'établit un équilibre mécanique entre toutes les pressions statiques des parois et les pressions nécessaires pour faire circuler les liquides, la capillarité intervenant. Lorsque les plissements se constituent, les éléments plastiques sont chassés vers les crêtes des anticlinaux et les fonds des synclinaux, avec échanges de liquides, dont l'effet est de faciliter la séparation des gaz, de l'huile et de l'eau. Cette théorie suppose donc que toutes les réactions et transformations s'effectuent à basse température.

CHAPITRE II

LES GITES DE SCHISTES DE LA HAUTE-SAONE

Le département de la Haute-Saône comprend une partie de l'ancienne Franche-Comté; il est limité, au nord, par le département des Vosges, à l'est par celui du Haut-Rhin, à l'ouest par ceux de la Haute-Marne et de la Côte-d'Or, au sud par ceux du Jura et du Doubs. Sa superficie totale est de 530.260 hectares.

Le sommet du Ballon de Servance est le point le plus élevé du sol. Le moins élevé se trouve entre le confluent de l'Ognon et de la Saône, à 195 mètres seulement au-dessus du niveau de la mer.

Au point de vue géologique, M. Fournier a divisé la Franche-Comté en zones tectoniques qui, pour la Haute-Saône sont : la zone des synclinaux de la Saône; la zone des Plateaux entre la Saône et l'Ognon, formant la ligne de partage des eaux qui se rendent dans la Saône et de celles qui vont se déverser dans l'Ognon (Plateaux intermédiaires); la zone des synclinaux de l'Ognon; les zones des Avant-monts et de 3 Plateaux occidentaux (qui séparent la vallée de l'Ognon de celle du Doubs). Une autre zone (Vosges Saônoises) est constituée par des roches anciennes, des schistes, des grès, du Trias inférieur, des calcaires du Muschelkalk et des marnes du Keuper. Les Vosges Saônoises présentent, dans leur partie granitique, des sommets arrondis, que l'on nomme Ballons. En bordure de cette zone, le Lias constitue des buttes couronnées de calcaires Bajociens, ou des pentes assez douces formant le socle des Plateaux Bajociens. Il est composé de

couches de marnes, de calcaires et de grés, qui sont, de haut en bas : les marnes du Lias, les calcaires à *Gryphées* et les grès de l'Infralias.

C'est l'assise inférieure du Lias supérieur qui se compose de marnes très schisteuses, consistantes, grises ou noires, presque toujours bitumineuses, que l'on appelle Schistes à *Posidonomyes* et qui peuvent être divisées en feuillets très minces. On trouve également des bancs d'un calcaire marneux peu épais, affleurant sur une épaisseur de 4 à 6 mètres et qui est lui aussi un peu schisteux. Dans la partie supérieure, on trouve des masses arrondies composées de couches de calcaires marno-compactes, à cassure esquilleuse et de couleur noirâtre, dans lesquelles se trouvent des *Bélemnites* et quelquefois des *Ammonites*. Ces masses perdent, en partie, leur bitume lorsqu'elles sont exposées à l'air, et leur couleur noirâtre se change en gris jaunâtre à la surface, et en noir ou bleu à l'intérieur ; ce changement de couleur a lieu par dégradation d'une couche à l'autre.

Les zones qui nous intéressent particulièrement sont :

1° La **zone des Plateaux de Langres, de Champlitte et de Combeaufontaine**, qui peuvent être considérés comme formant la bordure orientale du bassin de Paris. On trouve dans cette zone des affleurements du Toarcien dans les communes suivantes :

Bourguignon.
Cemboing.
Charme.
Jussey.
Malvillers (en petite étendue).
Morey.
Noroy-lez-Jussey.
Pisseloup.
Saint-Julien.
Saint-Marcel.
Suaucourt.
Voncourt.

A Jussey et à Noroy-lez-Jussey, le Lias supérieur est recouvert de 2 à 3 mètres de terre et les schistes affleurent sur une épaisseur au moins égale.

Dans les communes suivantes, les schistes sont recou-

verts de produits de décalcification et d'éboulis et ne sont pas facilement exploitables, par suite de l'éloignement de ces communes de la ligne de chemin de fer :

Aboncourt.
Amoncourt.
Arbecey.
Chargey.
Conflandey.
Fleurey.
Gésincourt.
Lambrey.
Lavigney.
Purgerot.
Semmadon.

2° La **zone des Plateaux intermédiaires,** qui joue le rôle d'une aire anticlinale et qui sépare les synclinaux de la vallée de l'Ognon (presque toujours renversés vers le nord-ouest) de ceux de la Saône qui, au contraire, sont normaux. Dans cette zone, le Lias supérieur se trouve en affleurements importants à la surface du sol, dans les communes suivantes :

Aillevans.
Arpenans.
Autrey.
Auxon.
Les Aynans.
Borey.
Bougnon.
Calmoutier.
Charmoille.
Chariez.
Colombier.
Colombotte.
Creveney.
Echenoz.
Flagey.
Gouhenans.
Grattery.
Liévans.
Longeville.
Montcey.
Monjustin.
Montoille.
Navenne.
Noidans.
Noroy-le-Bourg.
Oricourt.
Saulx-de-Vesoul.
Vaivre-et-Montoire.
Velleminfroy.
Vesoul.
Villeparois.

3° La **zone des Avant-monts et des Plateaux occidentaux** a été étudiée par M. Grosjean; elle se trouve à la limite des départements du Doubs et de la Haute-Saône. Le Toarcien se trouve dans les communes suivantes :

Chalonvillars.
Chavanne.
Coisevaux.
Corcelles.

Courchaton.
Couthenans.
Echenans.
Fallon.
Grammont.
Mandrevillars.

Nous étudierons les neuf gisements de schistes les plus importants :

1° Navenne.
2° Echenoz.
3° Vesoul.
4° Saulx-de-Vesoul.
5° Creveney.
6° Châteney.
7° Arpenans.
8° Fallon.
9° Courchaton.

Gisements de Navenne et d'Echenoz

L'épaisseur des schistes est assez faible à Navenne, et il semble qu'il s'y trouve davantage de marne. A Echenoz, les schistes sont recouverts de plusieurs mètres de produits de décalcification et d'éboulis ; dans ces deux localités, l'exploitation n'est pas très facile.

Gisement de Vesoul (La Motte)

A cet endroit, les schistes sont facilement exploitables ; ils se trouvent à la surface du sol et ont une épaisseur de 5 à 6 mètres environ : ils s'étendent sur tout le pourtour de la colline de la Motte.

Gisements de Saulx-de-Vesoul

Le village lui-même est bâti sur les gisements de schistes ; c'est par erreur que la Carte géologique de France au 1/80.000 (par M. Vélain) n'indique pas de gisements de schistes dans cette commune, quoique l'on en trouve sur une épaisseur de 5 à 6 mètres au moins et sur une longueur dépassant un kilomètre et s'étendant jusqu'à la commune de Châteney.

Gisement de Creveney

Ce gisement est assez important et s'étend sur une longueur de un kilomètre, sur une épaisseur de 10 à 15 mètres à la surface du sol.

Gisement de Châteney

Dans le village, le gisement est recouvert d'une épaisseur d'éboulis de 4 mètres ; un peu plus à l'est, il affleure à la surface du même sol.

Gisement d'Arpenans

Ce gisement est difficilement exploitable, étant recouvert d'une épaisseur de terrain de 4 mètres environ ; toutefois, dans plusieurs chemins creux, les schistes apparaissent à la surface du sol.

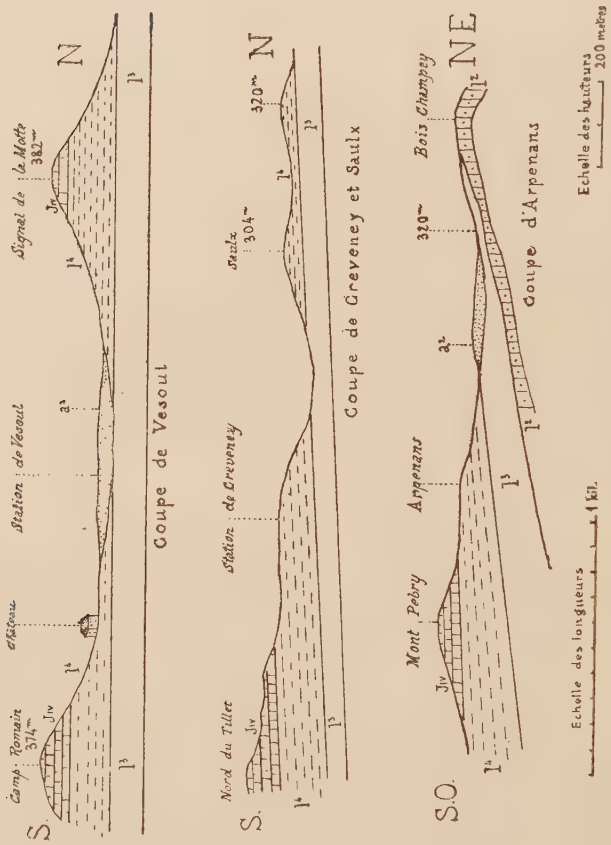
Gisement de Fallon

Vers le sud-est, se trouve un gisement d'une épaisseur de 5 mètres, facilement exploitable, quoique recouvert de terre en différents endroits. Il s'étend parallèlement à la bordure bajocienne jusqu'à la forêt de Courchaton.

Gisement de Courchaton

A Courchaton, le gisement s'étend sur une longueur de 800 mètres ; son épaisseur atteint 3 mètres dans le village, et 5 mètres aux abords de ce dernier. Il est facilement exploitable, par suite de son affleurement à la surface du sol.

Coupes géologiques de la région étudiée



Légende. — a^2 Alluvions modernes. — l^2 Sinémurien. — l^3 Charmouthien. — l^4 Toarcien. — Jiv Bajocien.

CHAPITRE III

INDUSTRIE DES SCHISTES BITUMINEUX

C'est en 1830 que Laurent a reconnu, pour la première fois, la propriété des schistes de donner de l'huile par distillation. Dans une note à l'Académie des Sciences, il décrivait quelques huiles distillant à des températures comprises entre 50° et 169°, et essayait de les identifier avec le naphte, ou avec les goudrons de distillation de bois et de lignite, connus depuis quelques années déjà. C'est en 1838, à Igornay (Saône-et-Loire), que la première usine de distillation fut construite ; elle produisait une huile utilisée à la fabrication du gaz d'éclairage. En 1839, Selligue se mit à traiter des schistes et exposa les produits de la distillation à l'Exposition industrielle de Paris. Les premiers brevets pris par Selligue et de Buisson décrivent des appareils de distillation utilisant un chauffage à la vapeur. C'est alors que se développa, en France, l'industrie des schistes bitumineux, qui ne devait prendre naissance que 10 ans plus tard en Ecosse, sous la direction de James Young.

L'extraction du schiste peut se faire soit par puits et galeries, ou bien en carrières, à ciel ouvert. Toutefois, son exploitation se fait, en général, à une assez faible profondeur. Le schiste ayant une faible valeur relativement au charbon, et ne pouvant supporter des frais élevés de boisage et de remblayage, on emploie le plus souvent la méthode des piliers et galeries et on laisse un pilier pour le soutènement, ce qui occasionne une perte sèche de 20 à 25 % de minerai.

On n'a guère dépassé la profondeur de 200 mètres, dans les puits, et le diamètre de 6 mètres. Le règlement français sur l'exploitation des combustibles liquides dit que toute exploitation de ce genre doit comporter au moins deux communications avec le jour, pour permettre aux ouvriers occupés dans les souterrains de circuler librement (décret du 13 août 1911, art. 40) ; ce règlement s'étend d'ailleurs actuellement à toute exploitation minière souterraine.

L'extraction à ciel ouvert offre certainement plus d'avantages : tous les frais afférents aux puits et galeries sont supprimés ; les travaux préparatoires peuvent devenir rapides, parce que considérablement simplifiés. L'emploi de pelles électriques ou à vapeur, augmente le tonnage dans de très fortes proportions. Malheureusement, les conditions requises manquent très souvent pour pouvoir se livrer à une exploitation aussi avantageuse [1]. Au sortir de la mine, le schiste doit d'abord être concassé en fragments de 1/2 à 1 décimètre cube : cette opération se fait dans des concasseurs mécaniques, où le schiste est amené par wagonnets ou cables, et au sortir desquels des transporteurs l'amènent au sommet des batteries de cornues.

Industrie des schistes en France

Depuis l'origine de l'exploitation jusqu'en 1893, les schistes ont été distillés dans des cornues françaises. En 1893, la Société de Bourbon-Saint-Hilaire (Allier) étudia l'installation de cornues écossaises, à la suite de la remarquable étude de l'inspecteur général des mines Chesneau.

La distillation faite dans les cornues françaises était très économique, mais la chaleur était insuffisante pour épuiser les matières volatiles du schiste. On atteignait à

(1) A Saulx, Creveney et Vesoul, une telle exploitation pourrait être organisée.

peine 350°, à l'intérieur de la cornue. On obtenait environ les 4/5 de l'huile brute contenue dans le schiste, de 50 à 70 m^3 de gaz combustible, par tonne, qui pouvait servir au chauffage des machines à vapeur et à la production de la force motrice nécessaire à l'exploitation, et des eaux ammoniacales, en trop petite quantité et de richesse trop faible pour être traitées.

Toutefois ce dernier inconvénient est d'importance relativement faible en France, car les gisements français sont peu riches en azote.

Des études et des recherches poursuivies en Ecosse conduisirent à un type de cornues bien plus perfectionné, qui permet d'extraire du schiste le maximum de produits utilisables.

Les multiples modèles des fours modernes, utilisés pour la distillation, peuvent se classer en trois catégories :

1° Les fours verticaux, dérivés du type dit « Ecossais », inventés par Young Bill, d'Edimbourg, et qui consistent en un groupe de 6 ou 8 cornues verticales, de 11 à 12 mètres de hauteur, disposées dans un massif en maçonnerie, de 18 mètres de hauteur totale ;

2° Les fours rotatifs horizontaux Fischer, construits par Thyssen ou par Fellner-Ziegler ;

3° Les fours horizontaux ou faiblement inclinés, à malaxeur interne, dont le type Salerni peut être considéré comme le prototype.

Les essais faits en France ont porté principalement sur les fours de Fischer et de Salerni, ainsi que sur des fours du type gazogène.

Four de Fischer. — Ce four, constitué par un cylindre horizontal de 20 mètres de longueur et de 2 mètres de diamètre, tourne à la vitesse de un tour et demi à la minute, et est chauffé sur les deux tiers de sa surface latérale. On peut traiter 80 tonnes de schistes par 24 heures.

La transmission de la chaleur est bonne, grâce à la rotation, mais le rendement reste faible par rapport aux frais d'installation et d'entretien. Au cours de certains essais, les menus fragments de certains schistes peuvent adhérer aux parois du four, ce qui augmente leur épaisseur et diminue la conductibilité et le volume du four, et crée ainsi de grosses difficultés.

Four de Salerni. — Ce four est de forme spéciale, muni d'un malaxeur, tournant à une vitesse de 20 tours à la minute. Le produit, introduit en morceaux de 3 cm., y séjourne une heure, et donne une distillation complète.

Les fours gazogènes. — Des recherches ont été entreprises dans cette voie, en 1921 et 1922, avec des schistes du bassin d'Autun, par la Société de recherches minières du Centre. Les ingénieurs de cette Société établirent un gazogène du type ordinaire, dans lequel on insufflait de l'air et de la vapeur d'eau. Ils obtinrent un résultat médiocre, aussi reprirent-ils la distillation sur un principe différent : en insufflant dans le gazogène un mélange de gaz et d'air dont la combustion fournissait le volume de gaz chauds nécessaires pour la distillation. L'amélioration fut immédiate, et le rendement en huile très proche de celui de la cornue écossaise.

Des essais sont actuellement en cours, et on songe à essayer le système des gazogènes à fusion de cendre, avec soufflage d'air chaud, ce qui semble tout à fait indiqué par les résultats des premières expériences. La température élevée nécessaire est obtenue par soufflage d'air chaud. Les premiers essais ont encouragé les chercheurs à poursuivre leurs études dans cette voie.

Industrie des schistes en Ecosse

L'industrie des schistes ne prit naissance en Ecosse que vers 1850, sous la direction de James Young. Les premiers fours utilisés étaient des cornues horizontales, en fonte,

du type des cornues d'usine à gaz. Elles reçurent bientôt des modifications. Un inventeur eut l'idée de ne les chauffer qu'à une extrémité, le schiste, chargé à l'autre extrémité, étant déplacé par une hélice.

Les cornues du type écossais employées actuellement, tant en Ecosse qu'en France, sont de grandes cornues verticales, cylindriques ou rectangulaires, les fours ont de 16 à 18 mètres de hauteur comprenant de 10 à 12 mètres de hauteur utile pour les cornues. Une cornue du type Pumpherston, employée à Autun, comprend de haut en bas les parties suivantes :

1° Une trémie d'approvisionnement en tôle d'acier, d'une contenance de 6 m^3 ;

2° Une cornue en fonte, reliée à la trémie par une tubulure verticale, à pont étanche, et munie d'une tubulure latérale pour le départ des vapeurs ;

3° Une cornue en briques réfractaires, de 6 m. de hauteur. La colonne de schiste repose sur une table horizontale en fonte sur laquelle se meut lentement une râclette, qui évacue, d'une façon continue, le schiste épuisé. Les cornues sont groupées par 4, et chauffées par les gaz non condensés provenant de la distillation et par des gaz de gazogènes alimentés à la houille, qui sont introduits à la partie inférieure des corneaux qui entourent les cornues ; des prises d'air, ménagées à différentes hauteurs, règlent la combustion; la température, de 1200° à la base, diminue progressivement, jusqu'à 650° environ, autour des cornues en fonte. Un jet de vapeur d'eau est envoyé à la base des cornues et parcourt celles-ci de bas en haut.

L'installation du four écossais est très coûteuse. La température élevée à laquelle on porte l'huile peut avoir une influence néfaste sur la qualité de l'huile, mais favorable au contraire en ce qui concerne le rendement en produits ammoniacaux. Les dépenses de main-d'œuvre par m^3 cassé ne sont pas plus élevées, mais il y a une dépense supplémentaire de charbon (60 à 150 kilogs par m^3 de schiste) pour fournir un appoint de gaz pour le

chauffage. On lui reproche sa complication, la difficulté de sa conduite, le faible tonnage passé par jour, et la dépense considérable de vapeur exigée. A la sortie de la cornue, le schiste ne doit plus être que du schiste argileux, avec seulement 1 à 2 % de carbone.

Industrie des schistes aux Etats-Unis

Les schistes de la région des Montagnes Rocheuses ont été l'objet d'études importantes, faites par un grand nombre de géologues et de sociétés des Etats-Unis.

Ces sociétés, ainsi que plusieurs écoles, ont étudié la question des procédés de distillation des schistes.

Les types suivants de fours sont utilisés aux Etats-Unis :

1° Fours horizontaux fixes, avec dispositif pour le déplacement des schistes. La Compagnie « The Monarch Oil Shale », à Conn Creek (Colorado), utilise, depuis 1921, la cornue cylindrique. Les schistes sont broyés, placés dans la cornue, et conduits dans une série de récipients placés autour d'un tuyau. La matière est chauffée progressivement et on pourrait, en utilisant plusieurs tubes de dégagement, recueillir des vapeurs et des huiles de qualités différentes ;

2° Fours inclinés fixes avec agitateurs. Les angles varient de 5 à 45 degrés. Les agitateurs, qui assurent aussi le déplacement de la matière, sont de types divers. La Compagnie « The Mount Logan Oil Shale Mining and Refining C° », à Mount Logan (Colorado), utilise ce type de fours, depuis 1920 ;

3° Fours verticaux à chauffage extérieur continu. La Compagnie « Southern Pacific » a commencé, en 1918, sous la surveillance du Bureau des Mines des Etats-Unis, la construction d'une cornue écossaise modifiée. La cornue est formée de 4 tubes verticaux de 10 mètres de

haut, dans lesquels le schiste est introduit constamment à la partie supérieure : celui qui a été distillé tombe dans le fond de la cornue. La cornue est chauffée extérieurement, de telle façon que la température augmente à mesur que le schiste descend dans la cornue.

On rencontre deux types de cornues : la cornue formée de deux tubes concentriques avec chauffage intérieur et extérieur, le tube intérieur étant généralement mobile, et les fours dérivés du type Wedge, utilisés dans le grillage des métaux, avec des soles tournantes et des tables.

Il existe encore les modèles suivants de cornues :

1° Fours verticaux, à chauffage extérieur discontinu. Ce type comprend une cornue, dans laquelle les vapeurs de distillation sont extraites à l'aide d'un tube perforé situé à l'intérieur de la cornue et sur presque toute sa hauteur ;

2° Fours à chauffage interne. Le chauffage est réalisé, soit par les gaz provenant de la combustion du schiste, soit à l'aide de vapeur surchauffée à très haute température. On a alors des fours gazogènes ;

3° Fours rotatifs ou inclinés. Ces fours sont à peu près semblables aux fours à ciment ; toutefois, ils diffèrent en ce qui concerne le chauffage, car ils sont chauffés extérieurement. On y introduit le schiste à une extrémité et il se chauffe progressivement.

Si l'on admet que l'huile extraite des schistes n'a pas la même origine que le pétrole, il est évident que le caractère des huiles de schiste doit dépendre de deux facteurs : 1° la qualité des schistes; 2° les conditions des cornues, lors de la distillation de l'huile. Les différentes sortes de schistes ne produisent pas la même qualité d'huile, même lorsqu'ils sont distillés dans les mêmes conditions. Ainsi, la teneur en huile est généralement moindre dans les schistes appartenant à une période plus

ancienne que dans ceux appartenant à l'âge Eocène. En modifiant également les conditions de distillation, par exemple la température, on obtient un changement dans la qualité de l'huile produite.

Il a été prouvé, par un grand nombre d'expériences, que, pendant la distillation, le premier produit obtenu est un bitume solide ou semi-solide, qui se forme à une température d'environ 400°, et que le pétrole obtenu par les procédés de distillation ordinaire est le résultat du « cracking » de cette première substance.

D'une manière générale, il y a lieu de considérer, tout d'abord, la nature des matières qu'il s'agit de distiller et les méthodes propres à obtenir les meilleurs résultats. En second lieu, il faut déterminer, pour chaque pays, quels sont les produits que l'on désire fabriquer ; ils dépendent de la nature des schistes et, par suite, de leur composition : teneur en huile légère, en huile lampante, en sulfate d'ammoniaque, en résidu lourd pouvant être utilisé comme combustible pour la propulsion des navires et pour alimenter les moteurs de grande puissance.

Les procédés de distillation varieront suivant les directives suivies et les résultats à obtenir : température différente, emploi de telle ou telle cornue. Pour l'obtention d'un maximum de sulfate d'ammoniaque et pour réaliser un traitement rapide, les cornues verticales donnent, au point de vue financier, les meilleurs résultats. Mais, au point de vue de la qualité de l'huile brute, pour obtenir un rendement maximum en pétrole, pour pouvoir aisément régler la température, et surtout au point de vue de l'économie de l'installation, les cornues horizontales présentent de grands avantages. Pour obtenir les meilleurs résultats, en pétrole et en huiles légères, il est essentiel de maintenir une température relativement basse, et la matière doit être concassée en menus morceaux avant d'être distillée. Agitation constante, mais non violente, de la charge ; entraînement sans retard des vapeurs d'huile, sans rester en

contact avec les surfaces chaudes ; les cornues horizontales peuvent remplir toutes ces conditions. Elles sont généralement du type rotatif. Les cornues inclinées ne se distinguent par aucun avantage particulier.

Raffinage

Le raffinage de l'huile de schiste comporte des procédés plutôt compliqués, car l'huile doit être distillée plusieurs fois, afin d'en séparer successivement les différents composants, qui ont eux-mêmes plusieurs degrés de densité et de volatilité. Ce raffinage ne diffère pas beaucoup de celui des huiles de pétrole. La variété des produits obtenus est aussi grande. Cependant, les teneurs élevées en éléments non saturés, et quelquefois oxydés, rendent délicate l'application des réactifs que l'on emploie ordinairement : acide sulfurique, soude et carbonate de soude.

Très souvent les huiles de schistes ont une teneur élevée en paraffine, qui constitue un sous-produit très intéressant et de grande valeur.

Si on chauffe du schiste en vase clos, en élevant progressivement la température, il sort tout d'abord de l'eau, jusque vers 100° ; à partir de 120° des eaux ammoniacales, ensuite des gaz combustibles ; de l'huile, à 280° ; dégagement maximum, vers 350° ; épuisement à 420°. La distillation est complète à 500° ; on a encore un peu d'eau fortement ammoniacale et le gaz disparaît. On voit ainsi que le produit de la distillation du schiste est un mélange et qu'il y a lieu de lui faire subir différents traitements, suivant les besoins commerciaux, la récupération de l'ammoniaque étant déjà faite.

Les différentes opérations qui constituent le raffinage comprennent : la déshydratation des huiles brutes, l'épuration ou classement en produits homogènes, la purification par traitements chimiques, qui améliore les produits, et la séparation de la paraffine.

La raffinerie reçoit l'essence brute ou de dégazolinage, et l'huile brute.

On traite l'huile brute :

1° Dans 16 chaudières horizontales, en tôle, de 6.000 à 10.000 litres, avec injection de vapeur. On sépare successivent : l'essence, les huiles pour lampants, et les huiles à moteur ; il reste alors la vaseline brute, que l'on emploie à la confection des graisses, ou au raffinage des asphaltes.

2° Dans 6 « blackpots » hémisphériques en fonte, pouvant traiter 10 mètres cubes par 24 heures, chauffés avec une huile provenant des goudrons acides et basiques mélangés jusqu'à neutralisation. On obtient successivement : l'essence, les huiles pour lampants, les huiles à moteurs, les huiles à paraffine, du coke de pétrole et du gaz.

Les essences de distillation sont redistillées. Le distillat est traité par les proportions voulues de SO^4H^2 et NaOH, distillé à nouveau dans une colonne à plateau et séparé en essence légère, lourde et white spirit. On ajoute les résidus de ces deux opérations à l'huile brute.

Les huiles pour lampants sont raffinées par SO^4H^2 et NaOH et redistillées. Elle produisent les lampants, les gaz oil et de l'huile pour moteur.

Les huiles à paraffine sont déparaffinées, par refroidissement et filtrage, distillées et raffinées pour produire des huiles de graissage.

Quoique les schistes pétrolifères de différentes régions et de gisements divers varient considérablement de caractère et de composition, et que l'huile qu'ils renferment puisse ne pas provenir exclusivement d'une seule et même source, il semble être amplement prouvé que l'huile de schiste de certaines régions, par exemple celle de la formation de Green River (Colorado), a pour origine une distillation qui a détruit les matières végétales que renferme le schiste, et les a transformées par-

tiellement en bitume. Mais, en ce qui concerne les schistes de la Haute-Saône, l'origine animale des hydrocarbures est, comme nous l'avons dit plus haut, prédominante.

On trouve les produits suivants dans la fabrication française des huiles de schistes :

1° Les essences de teneur élevée en composés non saturés (*oléfines*), ou en composés naphténiques. Elles sont assez antidétonnantes et leur teneur élevée en carbone permet une légère diminution de la consommation dans un moteur d'auto ;

2° Les huiles lampantes de différentes qualités, que l'on emploie de plus en plus dans les moteurs ;

3° Les huiles à gaz, et les huiles à pétrole convenant spécialement aux moteurs type Diesel ;

4° Les huiles diverses employées pour nettoyage, et pour démoulage dans les briqueteries ;

5° Différentes huiles de graissage et différentes graisses;

6° Une huile spéciale que l'on nomme « huile rouge », utilisée dans l'extraction des alcaloïdes du quinquina ;

7° La vaseline brute paraffineuse, qui convient surtout au traitement d'épuration des asphaltes ;

8° Le coke de pétrole, qui sert à la fabrication des électrodes.

On obtient les produits suivants dans la fabrication écossaise des huiles de schistes :

1° Le gaz, principalement employé comme combustible ;

2° L'huile brute ;

3° Le sulfate d'ammoniaque ;

4° Le chrysène (C^{18} H^{12}) ;

5° Le naphte ;

6° L'essence de pétrole ;

7° Les huiles lampantes ;

8° Les huiles légères ;

9° Les huiles lourdes ;

10° La paraffine ;
11° Le goudron ;
12° Le coke.

Dans la fabrication des huiles de schistes, aux Etats-Unis, on obtient les mêmes produits qu'en Ecosse, ainsi que de l'azote (1.69 %) et du soufre (0.81 %), de la paraffine (de 1.63 à 7.7 %) ; l'asphalte est en moins grande proportion que la paraffine, on trouve aussi des composés de pyridine (8.91 %).

Le cracking des huiles de schistes

Les teneurs en essence étant très faibles, on a songé à appliquer aux huiles lourdes de schistes les procédés du cracking.

Plusieurs essais de cracking ont été faits dans des appareils Dubbs, avec des huiles françaises, américaines et australiennes, dans les conditions suivantes :

On a soumis les huiles à la distillation, sous pression de 4 à 5 atmosphères, à des températures de 400 à 430° C. L'appareil se compose d'une chaudière d'acier, à parois épaisses, d'un réfrigérant et d'un récipient, le tout destiné à résister à la pression : pour contrôler la marche des essais, on se sert de manomètres, d'un niveau d'huile et de thermomètres.

Les essais portaient sur une masse de 4 kilogrammes. Le produit d'essence Navy End Point fut de plus de 50 %. Cette essence a une teneur élevée en produits non saturés naphténiques et aromatiques, ce qui lui donne des propriétés antidétonnantes très accentuées.

Le raffinage est délicat, et plusieurs traitements au *plombite* de soude, acide sulfurique et soude sont exigés, avec une redistillation et traitement final par des terres absorbantes, s'il y a lieu.

En développant ce procédé, on pourra attacher une importance moindre à la qualité de l'huile sortant des

cornues de distillation, car il est plus aisé de contrôler les opérations de cracking dans un appareil approprié que dans la cornue.

En général, le profit tiré des sous-produits de l'huile de schiste est plus important que celui tiré de l'huile elle-même.

CHAPITRE IV

ANALYSE IMMÉDIATE DES SCHISTES

L'analyse des schistes comprend les dosages suivants :

1° Eau hygroscopique ou humidité ;
2° Matières volatiles et carbone fixe ;
3° Cendres ;
4° Soufre total.

1° *Humidité.* — Dans une capsule en porcelaine tarée, peser 5 grammes de schiste en poudre fine, mettre à l'étuve chauffée à 100°-105°, jusqu'à obtention de poids constant, c'est-à-dire pendant 3 heures environ. Laisser refroidir, dans un exsiccateur. La différence de poids donne l'eau hygroscopique ou humidité pour 5 grammes; on rapporte à 100 par le calcul.

On ne devra pas oublier que les schistes finement pulvérisés sont très hygroscopiques et que l'on doit prendre les précautions nécessaires pour éviter une réabsorption d'humidité, après la sortie de l'étuve.

Résultats obtenus :

Creveney :	1.89 %.
Vesoul :	1.84 %.

2° *Matières volatiles.* — Au-dessus d'un bec Bunsen ordinaire, donnant une flamme d'au moins 18 c/m de hauteur, on place un creuset de platine taré, pouvant se fermer par un couvercle, muni d'une étroite ouverture. On opère sur 1 gramme environ de matière. On dispose le creuset sur un triangle en tuyaux de pipe, à 3 c/m de

l'orifice du bec, et on chauffe lentement d'abord. Les gaz qui se dégagent brûlent bientôt à l'orifice du couvercle et on continue à chauffer, jusqu'à cessation de la flamme due à cette combustion. On porte alors le creuset dans la flamme d'un chalumeau à soufflerie. La nouvelle élévation de température fait disparaître les dernières traces du gaz.

On laisse refroidir à l'abri de l'air et de l'humidité et on pèse après avoir retiré le couvercle. La perte totale, subie sur le creuset et le schiste, donne la quantité de matières volatiles pour la pesée. On rapporte à 100.

Résultats obtenus :

Creveney :	16.60 %.
Vesoul :	16.47 %.

Dans les communes suivantes, je réunis l'humidité et les matières volatiles :

Saulx :	13.0.
Fallon :	16.30.
Courchaton :	16.50.
Châteney :	15.40.
Arpenans :	24.90.
Echenoz :	15.30.
Navenne :	10.97.

3° *Carbone fixe.* — Le culot qui reste se compose du carbone fixe plus les cendres. On continue à chauffer jusqu'à combustion complète du carbone fixe, dont le poids est égal au poids du culot diminué de celui des cendres.

Avoir soin de maintenir, au moins pendant deux heures, ce résidu dans un four à moufle, chauffé au rouge, puis peser après refroidissement dans un exsiccateur.

Résultats obtenus :

Creveney :	8.30 %.
Vesoul :	11.40 %.
Arpenans :	11.90 %.

Châteney :	15.70 %.
Courchaton :	16.20 %.
Saulx :	13.70 %.
Echenoz :	14.22 %.
Fallon :	9.10 %.
Navenne :	14.22 %.

Remarque. — Il est bon de doser les matières volatiles sur le schiste finement pulvérisé et non desséché, pour éviter les erreurs provenant de la perte de matières volatiles pendant la dessication à l'étuve ou de l'absorption d'une certaine quantité d'humidité après cette opération. On retranche alors, de la quantité de matières volatiles ainsi obtenue, la teneur en humidité, déterminée sur une prise différente.

4° *Cendres.* — Dans un incinérateur à fond plat, en platine, taré, on chauffe lentement, jusqu'au rouge sombre, 1 gramme de substance environ. On entr'ouvre la porte du mouffle, pour permettre d'atteindre l'oxydation complète, au contact de l'air extérieur. On chauffe alors jusqu'au rouge cerise (800°), pendant 2 heures. On retire ensuite la capsule et on mélange soigneusement les cendres avec une spatule en platine, et on reporte à 800°, une demi-heure environ. Peser après refroidissement dans un exsiccateur. Chauffer progressivement, pour éviter les projections.

Résultats obtenus :

Creveney :	73.45 %.
Vesoul :	71.44 %.
Arpenans :	69.80 %.
Châteney :	68.90 %.
Courchaton :	67.30 %.
Echenoz :	74.49 %.
Fallon :	74.60 %.
Navenne :	70.45 %.
Saulx :	73.30 %.

C'est sur les cendres ainsi obtenues que nous déterminerons la teneur en silice, fer, alumine, chaux et magnésie.

Analyse des cendres

Il est toujours intéressant, et parfois indispensable, de connaître la composition des cendres des combustibles.

L'analyse complète est analogue à celle d'un produit réfractaire tel qu'une brique alumineuse.

La méthode générale suivie est la suivante :

1° Désagrégation par les carbonates alcalins ;

2° Insolubilisation et dosage de la silice ;

3° Sur le filtrat, dosage de Fe^2O^3, Al^2O^3, CaO et MgO.

Le dosage du soufre total sera effectué sur une autre fusion, au creuset de platine.

Remarque. — Dans les conditions de nos essais, l'attaque des schistes, même finement pulvérisés, par HCl concentré et chaud, prolongée pendant 15 heures, est insuffisante pour les dissoudre, et cette insuffisance de l'attaque est d'autant plus grande qu'ils ont été chauffés davantage : d'où la nécessité absolue d'opérer avec des carbonates alcalins.

M. Prost, qui a étudié spécialement la question de l'examen des cendres, au point de vue de leur fusibilité, en présente le résumé dans l'ouvrage sur la *Chimie analytique du Zinc et de* H^2SO^4, en collaboration avec M. Hassreidter [1].

La connaissance de la composition des cendres a parfois une certaine importance ; de cette composition dépend, en effet, leur degré de fusibilité.

Les cendres qui font l'objet de notre étude contiennent, en général, les éléments de silicates multiples à base d'alumine, fer, chaux, magnésie.

Le degré de fusibilité dépend surtout du rapport existant entre la proportion de silice et celle de l'alumine et, d'autre part, entre Al^2O^3 et les autres bases : Fe^2O^3,

(1) Baudry et C^ie^, éditeurs, Paris 1894, pp. 66 et 67.

CaO, MgO et alcalis. L'infusibilité croît avec la quantité d'Al^2O^3 et décroît au contraire quand Fe^2O^3, CaO et MgO sont en grande proportion.

Dosage de la silice, de l'alumine, de l'oxyde de fer, de la chaux et de la magnésie

On pèse 1 gramme de matière que l'on fond dans un creuset de platine avec 6 grammes d'un mélange par parties égales de CO^3Na^2 et CO^3K. On reprend la masse froide par HCl et on fait tomber le tout dans une capsule en porcelaine. On insolubilise SiO^2, en évaporant à siccité, puis on reprend, par 150 cc. d'eau bouillante et 10 cc. d'HCl concentré. On filtre et on recueille le filtrat dans un ballon jaugé de 500 cc.

La silice lavée et desséchée est ensuite calcinée et pesée. Si la silice n'apparaît pas blanche (présence d'oxyde de fer), on pèse le creuset, après calcination, puis on ajoute quelques gouttes d'acide sulfurique et 1 cm^3 de HFl ; on évapore doucement, puis l'on calcine. Il ne reste alors dans le creuset de platine que les oxydes de fer et, par différence, on a le poids de silice contenu dans la prise d'essai.

Remarque. — La dissolution de la masse fondue est facilitée de la façon suivante :

Pendant que la matière est fondue, on y plonge une spirale de platine et on laisse refroidir ; puis on donne un coup de feu, de manière à fondre le mélange de carbonate en contact avec le creuset. En appuyant légèrement sur la partie droite du fil de platine, on détache la galette de sels alcalins et on continue comme ci-dessus, en ayant soin de laver le creuset, avec quelques cm^3 d'HCl étendu.

Résultats obtenus, SiO^2 % :

Creveney :	17.06.
Vesoul :	17.50.

Arpenans :	7.65.
Châteney :	10.01.
Courchaton :	8.30.
Echenoz :	8.37.
Fallon :	8.60.
Navenne :	8.72.
Saulx :	7.95.

Sur le filtrat nous doserons :

1° Le fer et l'alumine ;

2° La chaux et la magnésie.

A) On amène à 500 cm³ le volume de la liqueur filtrée, puis on prélève 250 cm³ qu'on met dans une capsule de porcelaine ; on y ajoute 5 grammes de chlorure d'ammonium, afin de dissoudre plus facilement les sels de magnésie. On ajoute un excès de NH^4OH et, après ébullition, on recueille, par filtration, Fe^2O^3, Al^2O^3. On lave le précipité floconneux, puis on le dissout sur le filtre par l'acide chlorhydrique. Le filtrat (perchlorure de fer et chlorure d'aluminium) est reçu dans un ballon de 1 litre et on dose le fer par le permanganate, après réduction du perchlorure en protochlorure de fer.

Le fer est ramené par le calcul à l'état de : Fe^2O^3.

$$Fe \times 1.428 = Fe^2O^3$$

Résultats obtenus, Fe^2O^3 % :

Creveney :	5.70.
Vesoul :	5.14.
Arpenans :	9.98.
Châteney :	7.63.
Courchaton :	7.63.
Echenoz :	3.91.
Fallon :	3.15.
Navenne :	3.89.
Saulx :	4.58.

Pour obtenir le pourcentage en Al^2O^3, on précipite, comme ci-dessus, par l'ammoniaque, le fer et l'alumine, dans 250 cm³. On lave soigneusement ce précipité d'oxydes Fe^2O^3, Al^2O^3, qu'on sèche, qu'on calcine et

qu'on pèse. Comme on connaît la teneur en Fe^3O^3, par le dosage précédent, on a par différence, le poids d'alumine :

Résultats obtenus, Al^2O^3 % :

Creveney :	19.57.
Vesoul :	14.26.

Remarque. — Nous avons tenu à vérifier ces résultats, en employant le mode de séparation du fer et de l'alumine préconisé par CHANCEL-CARNOT.

Cette méthode est basée sur les propriétés suivantes :

1° Le phosphate d'Al est insoluble dans l'acide acétique ;

2° Le fer, au minimum, n'est pas précipité par le phosphate de Na ;

3° Les sels ferriques sont totalement réduits par l'ébullition avec l'hyposulfite de Na.

$$2\ FeCl^3 + 2\ Na^2S^2O^3 = 2\ FeCl^2 + 2\ NaCl + S^4O^6Na^2.$$

Avec HCl, on a les réactions suivantes :

$$Na^2S^2O^3 + 2\ HCl = 2\ NaCl + SO^2 + S + H^2O$$
$$2\ FeCl^3 + SO^2 + 2\ H^2O = 2\ FeCl^2 + SO^4H^2 + 2\ HCl.$$

4° Lorsqu'on chauffe une solution de $AlCl^3$ additionnée de $S^2O^3Na^2$, l'alumine précipite totalement.

$$2\ AlCl^3 + 3\ H^2O + 3\ Na^2S^2O^3 = 2\ Al\ (OH)^3 + 6\ NaCl + 3\ SO^2 + S.$$

Mais si, en même temps, la solution contient du $PO^4H\ Na^2$, l'hydrate d'Al est, au fur et à mesure, transformé en phosphate :

$$Al\ (OH)^3 + PO^4Na^2H + 2\ C^2H^4O^2 = PO^4Al + 2\ C^2H^3O^2Na + 3\ H^2O.$$

5° L'expérience montre que l'insolubilité de PO^4Al est notablement plus grande que celle de $Al\ (OH)^3$.

Mode opératoire. — Pour favoriser l'hydrolyse, les deux métaux sont à l'état de sulfate ou de chlorure.

La solution initiale doit être étendue à environ 100 cm^3.

1° On neutralise exactement par Am OH; à ce moment, le liquide se trouble. Faire en sorte qu'il reste limpide

après agitation, en ajoutant, s'il est nécessaire, 2 gouttes de HCl à 50 % ;

2° Ajouter 20 cm^3 d'une solution de PO^4HNa^2 à 100 grammes de sel cristallisé par litre ;

3° Redissoudre le précipité, par HCl, que l'on ajoute d'abord de façon à n'en pas mettre plus que la quantité nécessaire à la redissolution, puis un excès, de façon à avoir une acidité connue, soit 1 cm^3 HCl fumant, ou 2 HCl à 50 % ;

4° Ajouter 50 cm^3 d'une solution d'hyposulfite de Na, à 200 grammes de sel cristallisé par litre. Laisser en contact au moins pendant un quart d'heure, pour favoriser la réduction du fer (voir plus loin) ;

5° Ajouter 10 cm^3 d'acide acétique cristallisable et 2 grammes d'acétate de sodium ;

6° Etendre à 500 cm^3 avec de l'eau distillée, puis porter à l'ébullition commençante, que l'on maintient un quart d'heure au moins, pour agglomérer le soufre et chasser entièrement SO^2. On lave ensuite, par décantation sur le filtre, à l'eau bouillante. On sèche à 100° et on calcine au Bunsen dans un creuset de porcelaine taré et on pèse le phosphate d'Al obtenu. Celui-ci a pour formule $P^2O^4Al^2O^3$ ou PO^4Al. Il doit être blanc, c'est-à-dire exempt de fer. Le produit étant mélangé de soufre, la calcination doit être faite lentement et progressivement.

Résultats obtenus, Al^2O^3 % :

Creveney :	19.61.
Vesoul :	14.32.
Arpenans :	19.83.
Châteney :	21.22.
Courchaton :	21.84.
Echenoz :	16.6.
Fallon :	27.60.
Navenne :	13.85.
Saulx :	20.80.

La solution doit être entièrement décolorée. Ici, il faut éviter de chauffer, car l'alumine, commençant à se

séparer avant que tout le fer soit réduit, peut en englober une certaine quantité qu'il serait très difficile d'éliminer ensuite par lavage.

Sur le filtrat débarrassé de Fe^2O^3 et de Al^2O^3, nous séparerons et doserons CaO et MgO.

Principe. — Cette séparation est fondée sur la différence de solubilité des oxalates de Ca et Mg :

L'oxalate de Ca est pratiquement insoluble dans l'eau chaude ou chargée de sels ammoniacaux.

L'oxalate de Mg, au contraire, est relativement soluble dans les mêmes conditions : 1 partie de C^2O^4Mg, H^2O n'exige que 1.300 parties d'eau bouillante pour se dissoudre. De plus, cette solubilité augmente, par suite de la formation de sels complexes solubles, lorsque la solution renferme un excès d'oxalate d'ammonium et de chlorure d'ammonium.

Précautions à prendre. — Précipité en présence de Mg, l'oxalate de calcium retient toujours une certaine quantité d'oxalate de magnésium. D'où des erreurs, par excès, pour Ca.

Pour diminuer cette cause d'erreur :

1° Il faut opérer sur des solutions étendues ;

2° L'oxalate de Ca étant précipité et recueilli, il faut le redissoudre dans HCl, puis le reprécipiter par C^2O^4 Am et l'ammoniaque.

L'expérience montre d'autre part qu'une solution de $MgCl^2$, qui ne contient pas d'oxalate d'ammonium, dissout l'oxalate de calcium. D'où la nécessité de précipiter par un grand excès de réactif.

Mode opératoire. — On additionne d'abord de AmCl en quantité suffisante pour que l'ammoniaque que l'on ajoutera ne donne pas de précipité de $Mg(OH)^2$: on dilue ensuite, puis on verse une solution d'oxalate d'ammonium, en quantité suffisante pour précipiter tout le cal-

cium ; puis, le précipité étant permanent, en quantité plus grande, de façon à transformer le Mg en oxalate.

A l'ébullition, la précipitation est rapide ; à froid, elle demande au moins 24 heures ; il ne faudrait d'ailleurs pas dépasser cette limite, car, au delà, le précipité peut retenir une certaine quantité d'oxalate de magnésie. On filtre, puis on lave avec de l'eau chargée de $C^2O^4Am^2$ (avoir soin de recueillir les filtrats, dont nous désignerons l'ensemble par (*a*), puis on redissout le précipité par HCl à 50 %. En neutralisant par AmOH, additionnée d'un peu de $C^2O^4Am^2$, on le fait réapparaître. L'oxalate de Ca ainsi obtenu, c'est-à-dire privé de Mg, est alors traité suivant les dosages du Ca.

Les décantations et lavages peuvent être faits à travers le filtre déjà employé (recueillir les eaux de lavage du précipité Al et Fe).

Dosage de Mg. — La presque totalité du magnésium se trouve dans le filtrat ; le reste dans les eaux du précipité Al et Fe.

On évapore celles-ci à 100 cm^3, puis on y ajoute le filtrat *a* et on précipite Mg, par PO^4Na^2H, en opérant comme pour l'acide phosphorique (10 cm^3 de phosphate d'ammoniaque + 30 cm^3 d'ammoniaque).

On calcine au rouge, pour obtenir du pyrophosphate de magnésie, dont le poids, multiplié par 0.37, donne la magnésie.

Résultats obtenus, CaO % :

Creveney :	34.17.
Vesoul :	27.41.
Arpenans :	21.20.
Châteney :	19.64.
Courchaton :	17.68.
Echenoz :	12.3.
Fallon :	17.88.
Navenne :	12.93.
Saulx :	19.29.

Résultats obtenus, MgO % :

Creveney :	0.17.
Vesoul :	0.21.

Remarque. — On pourrait aussi titrer l'oxalate de chaux au permanganate.

Dosage du soufre dans les schistes

Principe. — On transforme en sulfate soluble tout le soufre existant et on le précipite par le chlorure de baryum, de manière à obtenir du sulfate de baryum.

On peut opérer de façons différentes :

1° Par oxydation, par fusion ou chauffage avec des réactifs oxydants (méthodes de Balling, Blair, Hempel) ;

2° Par oxydation par voie humide (méthodes de Lunge, Rivob, Daguin, Beudant) ;

3° Par oxydation, par grillage à l'air. C'est le procédé indiqué par Eschka, en 1874 [1], et auquel nous nous sommes arrêté.

Les procédés de la 1re catégorie, en effet, sont longs et nécessitent l'emploi d'une grande quantité de sels alcalins (28 grammes, d'après Balling, pour 1 gramme de combustible) ; les réactifs contiennent presque toujours du soufre et forcent toujours le poids de $BaSO^4$ qu'ils imprègnent.

Ceux de la 2e catégorie sont peu pratiques et l'oxydation de tout le soufre est incertaine.

Principe du procédé employé. — On chauffe au rouge, au contact de l'air, 1 gr. 2 de schiste très finement pulvérisé avec un mélange de 0.300 gr. de carbonate de soude, 0.300 gr. de carbonate de potasse et 1.250 gr. de magnésie. Le soufre des matières organiques et celui des

(1) *Oesterreichische Zeitschrift*, XXII, p. III, et *Chim. Centrablatt*, 3 Folgr., 3, p. 301.

pyrites s'oxyde et le SO^4H^2 formé s'unit aux bases précédentes; les sulfates alcalino terreux donnent du sulfate de soude. Finalement tout le soufre existant est transformé en sulfate soluble.

Le carbonate de potasse ne se déshydrate qu'à température élevée et retient les composés sulfurés qui pourraient se dégager dès le début de la chauffe et que ne retiendrait pas le carbonate de soude employé seul [1]. On opère au creuset de platine, en recouvrant le tout de 0.500 de MgO et on chauffe, en agitant de temps en temps avec un fil de platine, pendant environ 1 heure.

Reprendre par l'eau bouillante et faire tomber la masse dans un ballon de 120 cm^3. Parfaire le volume à 120 après refroidissement. Filtrer et prélever 100 cm^3 correspondant à 1 gramme de schiste.

On acidule par HCl et on précipite à chaud, par 10 cm^3 de $BaCl^2$. On filtre à froid sur filtre imbibé de chlorure d'ammonium en solution concentrée, afin de mieux retenir $BaSO^4$. On lave, sèche et calcine $BaSO^4$.

$BaSO^4 \times 0.1373 = S$ dans 1 gramme.

Remarque. — Durée du dosage : 2 h. 1/2.

Comme les carbonates alcalins et la magnésie contiennent généralement un peu de soufre, on fait préalablement un essai à blanc avec les quantités indiquées de réactifs. On retranche ainsi le poids de sulfate de baryum trouvé de celui que l'on obtient pour les essais réels.

Résultats obtenus S % :

Arpenans :	0.994.
Châteney :	1.67.
Courchaton :	0.84.
Creveney :	1.25.
Echenoz :	1.627.
Fallon :	1.07.
Navenne :	0.94.
Saulx :	0.70.
Vesoul :	0.65.

(1) Dr Franz Hundeshagen. *Chemiker Zeitung*, 1892, p. 1070.

Dosage de l'ammoniaque totale

On mesure 25 cm^3 d'eau ammoniacale, que l'on introduit dans un ballon de 500 cm^3 taré, et on pèse. On porte alors au volume de 500 cm^3, par addition d'eau distillée et on agite fortement. De cette solution on prélève 50 cm^3, que l'on introduit dans un ballon de distillation, on ajoute un demi-gramme de soude caustique et on continue l'opération, comme pour le dosage de NH^3 dans les sels ammoniacaux.

On distille et on reçoit l'ammoniaque dans 25 cm^3 d'acide sulfurique normal, la distillation est finie lorsque les trois quarts du liquide sont distillés. L'excès de H^2SO^4 est alors titré en retour, par une solution de soude normale en utilisant le méthyl-orange comme indicateur.

Résultats obtenus :

Creveney :	0.164 %.
Vesoul :	0.138 %.

Distillation du schiste

Plusieurs appareils sont employés au laboratoire pour la distillation du schiste. On se sert généralement de cornues en grès on en fonte, ou même de simples tubes, dans lesquels on introduit le schiste concassé en morceaux très fins. Le chauffage s'effectue, soit à l'aide d'un petit four en terre réfractaire, soit avec un chalumeau que l'on peut régler plus facilement.

Celui que nous avons utilisé pour nos essais est un appareil distillatoire par la vapeur d'eau surchauffée.

Il est composé :

1° D'un générateur de vapeur G, cylindre de 280 $^m/^m$ de hauteur et de 210 $^m/^m$ de diamètre, portant, sur sa face latérale, un niveau d'eau (*n*) ; à sa partie supérieure, une soupape à bille et un orifice pour le passage de la vapeur ;

2° D'un surchauffeur S, composé d'un serpentin tronconique en cuivre, de 5 $^{m}/^{m}$ de diamètre intérieur, protégé contre l'action oxydante de la flamme par une toile métallique qui en épouse la forme. Le chauffage s'effectue, soit par un chalumeau à gaz-air (l'air étant fourni par une trompe soufflante à eau), soit à l'aide d'un bec Méker ;

3° De la cornue proprement dite, que l'on peut décomposer en 3 parties :

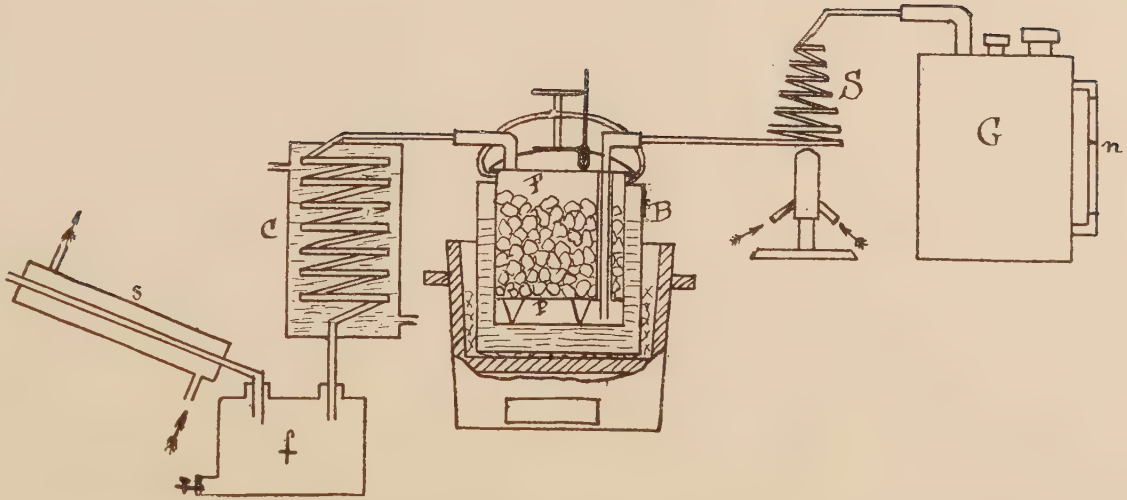
a) Une partie cylindrique en tôle d'acier de 4 $^{m}/^{m}$ d'épaisseur à fond renforcé (8 $^{m}/^{m}$) de 190 $^{m}/^{m}$ de haut, 145 $^{m}/^{m}$ de diamètre, présentant, à sa partie supérieure, un rebord circulaire de 20 $^{m}/^{m}$ de large, sur lequel s'applique le couvercle ;

b) Une plaque P, de 142 $^{m}/^{m}$ de diamètre, perforée de trous de 6 $^{m}/^{m}$ de diamètre, portant, d'un côté, 3 supports de 23 $^{m}/^{m}$ de hauteur, de l'autre un tube cylindrique en tôle de 160 $^{m}/^{m}$ de hauteur et 15 $^{m}/^{m}$ de diamètre ;

c) Un couvercle, portant un tube descendant de 162 $^{m}/^{m}$ de long qui s'emboîte dans le tube cylindrique de la plaque précédente, d'un tube ascendant pour le dégagement des gaz de la distillation et une gaine pour le thermomètre.

L'obturation entre les parties *a* et *c* est assurée par un joint d'amiante, le couvercle et la partie cylindrique de la cornue étant fortement serrés par une bride à poignée munie d'un pointeau. La cornue plonge dans un bain de plomb B, qui est maintenu en fusion par un four à réverbère. Son but est d'empêcher, surtout au début de la distillation, le refroidissement de la vapeur surchauffée et de régulariser le chauffage en jouant le rôle de volant de température ;

4° D'un condenseur C, formé d'un serpentin vertical de cuivre, refroidi dans un bac à courant d'eau rapide, et relié à un flacon de verre *f*, où l'on recueille le distillat. Ce flacon est muni de 2 tubulures supérieures, l'une por-



Légende. — G générateur de vapeur, S surchauffeur chauffé par un chalumeau à gaz-air ou par un bec Méker, F cornue, B bain de plomb, P plaque perforée, C condenseur, F et S remplacé par un ballon.

tant le tube d'arrivée du condensateur, l'autre un réfrigérant *s*, incliné, qui a pour but de condenser les parties les plus volatiles, et d'une tubulure inférieure et latérale pour la décantation des eaux ammoniacales.

Mode opératoire. — On introduit dans la cornue de 1 kil. 1/2 à 2 kilos de schistes concassés très fins, et on la ferme hermétiquement, en serrant fortement la bride.

On porte ensuite le bain de plomb à une température un peu supérieure à son point de fusion, avant d'y introduire la cornue, afin d'éviter une solidification brusque ; puis l'eau du générateur est amenée à l'ébullition. On relie les différentes parties de l'appareil par des ajutages appropriés. Le surchauffeur est porté au rouge, les courants d'eau réfrigérants sont assurés.

La vapeur d'eau sortant du générateur G, surchauffée en S, arrive à la partie inférieure de la cornue, s'élève dans cette dernière à travers les trous de la plaque P, chauffe le schiste, et entraîne les gaz de distillation dans le condenseur. On maintient la température de la cornue de 400 à 450°, jusqu'à ce que l'huile ne coule presque plus. On enlève ensuite le thermomètre, et on active fortement le feu afin d'augmenter le rendement en ammoniaque.

Remarque. — On règle, à l'aide d'une soupape, la pression du courant de vapeur d'eau sortant du générateur G. L'expérience nous montre que celle-ci doit être assez faible, afin d'éviter des pertes. En effet, le joint n'est pas absolument étanche, dans le cas des fortes pressions. D'autre part, l'huile que l'on recueille est fortement émulsionnée.

Les résultats que j'ai obtenus, en huile brute, sont les suivants :

			Moyennes
Arpenans :	3	distillations	2.6 %
Châteney :	5	—	6.2 %
Courchaton :	5	—	3.4 %
Creveney :	18	—	6.5 %

			Moyennes
Echenoz :	4	distillations	5.4 %.
Fallon :	5	—	3.1 %.
Navenne :	3	—	2.9 %.
Saulx :	7	—	5.3 %.
Vesoul :	10	—	5.2 %.

Remarque. — Les trois schistes pour lesquels on a obtenu le plus petit pourcentage en huile sont ceux de Arpenans, Fallon et Navenne.

Il faut remarquer que c'est le schiste de Navenne pour lequel on obtient le plus petit pourcentage en matières volatiles.

Il est possible que les petits pourcentages d'Arpenans et Fallon proviennent d'un échantillonnage défectueux (schistes pris trop près de la surface).

Tableau récapitulatif des résultats obtenus des schistes de la Haute-Saône

	Arpenans	Châteney	Courchaton	Créveney	Echenoz	Fallon	Navenne	Saulx	Vesoul
Humidité et mat. vol.	24.90	15.40	16.50	18.49	15.30	16.30	10.97	13.0	18.31
Carbone fixe	11.90	15.70	16.20	8.30	14.22	9.10	14.22	13.7	11.70
Cendres	69.80	68.90	67.30	73.45	74.49	74.60	70.45	73.3	71.44
Cendres : SiO^2	7.65	10.01	8.30	17.06	8.37	8.60	8.72	7.95	17.50
Cendres : Fe^2O^3	9.98	7.63	7.60	5.70	3.91	3.15	3.89	4.58	5.14
Cendres : Al^2O^3	19.83	21.22	21.84	19.57	16.6	27.60	13.85	20.80	14.26
Cendres : CaO	21.20	19.64	17.68	34.17	12.3	17.68	12.93	19.29	27.41
Cendres : MgO				0.17					0.21
S. total	0.994	1.67	0.834	1.25	1.627	1.07	0.94	0.70	0.63
Huile brute	2.6	6.2	3.4	6.5	5.4	3.1	2.9	5.3	5.2
NH^3 dans l'eau am.				0.164					0.138
$SO^4(NH^4)^2$ par tonne				6 kg 3					5 kg 35

Le tableau suivant résume les résultats des analyses faites sur les schistes du Jura et du Doubs (*)

	DOUBS		JURA	
	MORRE	LODS	CONLIÈGE	SALINS
Humidité	2.73	3.75	2.90	1.27
Mat. vol. avec CO^2	26.3	24.55	23.70	22.10
Mat. vol. sans CO^2	11.7	15.3	10.10	6.8
Carbone fixe	2.0	1 45	1.90	2.85
Cendres	68.97	70.25	71.50	73.78
Cendres : SiO^2	30.95	41.00	35.48	31.00
Cendres : Fe^2O^3	3.71	6.40	5.50	7.30
Cendres : Al^2O^3	10.09	7.10	6.20	9.40
Cendres : CaO	20.10	9.28	19 60	21.28
Cendres : MgO	0.20	0.18	0.30	1,26
Huile brute	7.5	9.0	6.5	4.0
NH^3 dans l'eau am.	0.334	0 277	0.171	0.198
$SO^4(NH^4)^2$ par tonne	12 kg 9	10 kg 7	6 kg 7	7 kg 7
S. total	1.41	2.98	0.63	0.59

(*) Tous les chiffres cités dans ma thèse, en ce qui concerne les schistes du Doubs et du Jura, ont été pris dans les thèses de MM. GROSJEAN et DOSIOS.

CHAPITRE V

ÉTUDE DE L'HUILE DE SCHISTE BRUTE

Nous avons étudié les propriétés de l'huile brute déshydratée et de ses différentes portions, isolées par distillation fractionnée.

Déshydratation de l'huile brute. — L'huile, telle qu'elle provient de la distillation, est une émulsion aqueuse. L'élimination complète de l'eau offre de grandes difficultés. Le procédé qui donne les meilleurs résultats est une extraction à l'éther. On agite l'émulsion aqueuse avec ce solvant, puis on abandonne au repos ; il se forme deux couches, on recueille la couche supérieure éthérée ; elle renferme l'huile et une petite quantité d'eau.

L'huile déshydratée s'obtient en distillant cette solution éthérée ; on chauffe jusqu'à ce que le thermomètre marque environ 130°, température qu'il ne faut pas dépasser, sous peine de perdre une petite quantité d'huile. Une fois la température de 100° dépassée, le thermomètre monte très rapidement à 130°, ce qui indique la fin de la déshydratation.

Pour plus de précautions encore, on agite l'huile qui provient de ce traitement avec une petite quantité de sulfate de soude anhydre, on retient ainsi les dernières traces d'eau ; l'huile est ensuite filtrée chaude.

On pourrait déshydrater l'huile en une seule opération, à partir de l'émulsion. Pour cela, il suffirait de maintenir cette émulsion à une température légèrement inférieure à 100°. Nous avons constaté que, dans ces conditions, il se

formait deux couches : la couche d'huile est celle qui surnage, mais la couche aqueuse inférieure contient encore de l'huile ; industriellement, on pourrait effectuer une séparation complète, par une centrifugation énergique, mais, au laboratoire, nous avons considéré l'extraction totale de l'huile plus simple à réaliser par l'intermédiaire de la solution éthérée.

Etude de quelques caractéristiques de l'huile brute déshydratée. — Nous avons, en particulier, étudié la viscosité, le pouvoir calorique et la teneur en soufre des huiles. En effet, en dehors de leur intérêt scientifique, ces caractères peuvent avoir une certaine importance pratique.

Densité. — Nous l'avons déterminée à l'aide d'un densimètre. Les densités à 15° ont été trouvées égales à :

Creveney	0.968
Vesoul	0.964
Châteney	0.974

Ces densités sont du même ordre de grandeur que celles observées sur des échantillons d'huile de schistes du Doubs et du Jura.

Doubs

Morre	0.980
Lods	0.951

Jura

Conliège	0.968
Salins	0.969

Viscosité. — Nous avons déterminé la viscosité, à l'aide du viscosimètre de Beaumé. Nous l'avons prise à 15° et à 50°, et l'avons exprimée en degrés de fluidité Barbey et de viscosité Engler.

	Fluidité		Viscosité	
Localités	15°	50°	15°	50°
Creveney	116	638	5.9	1.65
Vesoul	116	587	5.9	1.66

Par comparaison, nous indiquons la fluidité à 20° des huiles de schistes des départements du Doubs et du Jura.

Morre	83.46
Lods	388.3
Conliège	135.31
Salins	51.38

Pouvoir calorique. — La détermination du pouvoir calorique a été effectuée à l'aide de la bombe calorimétrique de Féry.

Creveney	9363 calories
Vesoul	9447 —

Ces nombres sont légèrement inférieurs à ceux observés sur les huiles de schistes du Doubs et du Jura.

Doubs

Morre	9942
Lods	9550

Jura

Conliège	9926
Salins	9950

Dosage du soufre. — Par combustion dans la bombe calorimétrique, le soufre passe à l'état d'acide sulfurique. On lave la bombe et ses ajutages, à l'eau distillée, après avoir fait barbotter dans cette eau les gaz de la combustion. Les eaux de lavage et rinçage sont précipitées à l'ébullition par le chlorure de baryum, comme pour un dosage ordinaire d'acide sulfurique.

Voici les résultats obtenus exprimés en soufre :

Creveney	2.53 %
Vesoul	3.16 %

Ces résultats sont absolument du même ordre que ceux fournis par les huiles de schistes du Doubs et du Jura :

Morre	3.16
Lods	3.019
Conliège	2.55
Salins	2.38

Fractionnement

Si l'on veut effectuer, sur l'huile brute desséchée, une distillation soignée, pour la séparer en ses constitutants, on constate rapidement qu'à la pression ordinaire, l'opération est impossible, par suite d'un phénomène de cracking d'autant plus accentué que la température de l'huile est plus élevée, si bien qu'il ne faut pas compter sur un fractionnement correct, si on distille l'huile dans un ballon surmonté d'une colonne de rectification.

A la pression atmosphérique, les meilleurs résultats sont donc obtenus, en conduisant l'opération aussi rapidement que possible, dans un simple ballon à distiller.

Pour cette opération nous avons donc utilisé un rectificateur d'un litre, dans lequel nous avons placé 500 cm³ d'huile brute, et nous avons chauffé rapidement à l'aide d'un bec Méker.

Huile de Creveney

Température	Volume en cm³	Pourcentage
130-160°	12.5	2.5 %
160-210°	47.5	9.5 %
210-220°	7.	1.4 %
220-230°	11.5	2.3 %
230-240°	16.	3.2 %
240-250°	18.5	3.7 %
250-260°	18.5	3.7 %
260-270°	19.	3.8 %
270-280°	20.	4.0 %
280-290°	41.	8.2 %
290-300°	42.	8.4 %
300-310°	131.	26.2 %
Brai.	136 grammes.	

Huile de Vesoul

On opère sur 250 cc. d'huile brute, soit 337 gr. On utilise un rectificateur de 500 cc.

Température	Volume en cm³	Pourcentage
130-160°	17.	4.85 %
160-210°	31.	8.85 %

Température	Volume en cm³	Pourcentage
210-220°	3.5	1.00 %
220-230°	7.5	2.14 %
230-240°	10.5	3.00 %
240-250°	14.	4.00 %
250-260°	15.5	4.44 %
260-270°	14.	4.00 %
270-280°	14.5	4.4 %
280-290°	25.5	7.28 %
290-300°	25.	7.14 %
300-310°	85.	24.28
Brai.	87 grammes.	25.8

La forte proportion d'huile qui passe au voisinage de 300°, d'après ces expériences, ne prouve pas que des composés de volatilité correspondante soient contenus dans l'huile. Il se pourrait que les portions de distillat importantes, constatées vers 300°, soient dues à un phénomène de cracking particulièrement intense à cette haute température.

Détermination de la densité de chaque fraction. — L'huile examinée étant très peu volatile, nous avons prélevé 5 cm³ de chaque portion à 15° et nous avons pesé ces fractions à la balance de précision.

Creveney

Température d'ébullition	Densité
130-160°	0.8066
160-210°	0.8094
210-220°	0.8130
220-230°	0.8476
230-240°	0.9019
240-250°	0.9100
250-260°	0.9100
260-270°	0.9100
270-280°	0.9111
280-290°	0.9401
290-300°	0.9401
300-310°	0.9409

Il résulte de l'examen de ce tableau, que la densité croit au fur et à mesure de l'élévation du point d'ébullition, ce qui est normal.

Huile de Vesoul

Température d'ébullition	Densité à 15°
130-160°	0.7901
160-210°	0.8483
220-230°	0.8509
230-240°	0.8727
240-250°	0.9091
250-260°	0.9100
260-270°	0.9100
270-280°	0.9100
280-290°	0.9103
290-300°	0.9104
300-310°	0.9111

Indice de réfraction. — Cet indice n'a pu être mesuré sur toutes les fractions, car le produit noircit assez rapidement et devient opaque. Certaines fractions, et particulièrement celles de point d'ébullition élevée, noircissent au bout d'une demi-heure.

Les vapeurs chaudes s'oxydent d'ailleurs à l'air, avec formation d'une coloration violette rappelant celle de la vapeur d'iode.

Nous avons cependant pu déterminer cinq points.

Huile de Creveney

Point d'ébullition	Indice de réfraction pour la raie D
160-210°	1.463
220-230°	1.476
240-250°	1.487
270-280°	1.503
300-310°	1.508

Huile de Vesoul

Point d'ébullition	Indice de réfraction pour la raie D
160-210°	1.440
240-250°	1.487
250-260°	1.488
260-270°	1.491
270-280°	1.504

Cette augmentation de l'indice de réfraction avec le point d'ébullition est également normale.

Viscosité. — Comme pour l'huile brute, on a déterminé ces viscosités au viscosimètre de Beaumé.

Huile de Creveney

Point d'ébullition	Fluidité	Viscosité
160-210°	3307	1.037
220-230°	2050	1.109
240-250°	1460	1.195
250-260°	1277	1.249
270-280°	851	1.397
280-290°	606	1.560
290-300°	528	1.75
300-310°	528	1.75

Huile de Vesoul

Point d'ébullition	Fluidité	Viscosité
160-210°	3307	1.037
260-270°	1260	1.232
270-280°	1095	1.299
280-290°	800	1.426
290-300°	707	1.490
300-310°	613	1.600

Toutes ces mesures de viscosité ont été effectuées à 15°.

Essai de cracking. — Nous avons montré la facilité avec laquelle cette huile peut être crackée, en la chauffant, en présence de chlorure d'aluminium, à une température relativement très basse, celle du bain-marie. Ce processus de cracking, même dans ces conditions très modérées, est tout à fait net; il peut être intéressant au point de vue industriel.

Pour effectuer cette expérience, nous avons prélevé 100 cm^3 du mélange des portions d'huiles de Creveney et de Vesoul passant à la distillation entre 270 et 310°. Cette portion est chauffée six heures, au bain-marie, avec 10 grammes de chlorure d'aluminium anhydre, après ce temps, on laisse décanter et on recueille le liquide sur-

nageant, soit 85 centimètres cubes. Ces 85 centimètres cubes d'huile noire sont distillés, et on constate que la majeure partie passe à la distillation au-dessous de 270°, point où l'on avait commencé à recueillir, dans le fractionnement, la portion traitée au chlorure d'aluminium.

Voici d'ailleurs la marche de la distillation de ces 85 centimètres cubes.

Points de fractionnement	Volume	Pourcentage
90-200°	12 cc.	14.1
200-220°	7 cc.	8.2
220-240°	12 cc.	14.1
240-260°	15 cc.	17.5
260-280°	19 cc.	22.4
280-300°	10 cc.	11.6

D'autre part nous avons déterminé, sur cette huile de cracking, les caractères suivants à 15° :

Densité	0.902
Viscosité	1.54
Fluidité Barbey	657
Teneur en soufre	1.55

Etude des brais, résidus des fractionnements. — Ils forment des résidus noirs, durs à froid, cassants, friables, qui ne fondent, en liquide visqueux, qu'au-dessus de 100°.

Comme ces brais pourraient être utilisés comme combustibles dans une usine de distillation de schiste, nous en avons déterminé le pouvoir calorique et la teneur en soufre. Nous ferons pourtant remarquer que leur valeur comme agglomérant, pourrait être plus considérable que leur valeur comme combustible, surtout si l'on poussait un peu moins loin le fractionnement.

Pouvoir calirifique

Brai de Creveney.....	9.000 cal.
Brai de Vesoul.....	9.001 cal.

Teneur en soufre

Brai de Creveney	1.91 %
Brai de Vesoul.....	1.7 %

A Creveney, Saulx et Châteney, le gisement a environ 500 hectares de superficie. La couche a une épaisseur de 15 mètres ; le gisement, facile à exploiter, est donc considérable ; de plus, il se trouve traversé par une ligne de chemin de fer. La station de Creveney se trouve elle-même sur cet affleurement.

INDEX BIBLIOGRAPHIQUE

Aguillon. — Législation des Mines. Béranger, Paris.

Alderson, V. C. — The Oil-Shale Industry ; *pp. 175*, Fred A. Stokes C°, New-York, 1920.

Alderson, V. C. — Oil-Shale Industry in Great Britain. *Shale Rev., vol. 2, n° 9, pp. 5-7; n° 10, pp. 12-14*, 1920.

Aron, A. — Note sur l'industrie française des schistes bitumineux. *Ann. des Mines, 10e série, pp. 47-75*, Dunod, Paris, 1906.

Ashley, C. H. — Oil resources of Black Shales of the Eastern United States. *U. S. Geol. Surv. Bull. 641, pp. 311-333*, Govt. Print. Off., Washington, 1917.

Barnwell, S. E. — Eastern Shales Form Rich Oil Reserves. *Shale Rev., vol. 2, n° 8, p. 27*, 1920.

Barnwell, S. E. — Large Deposits of Oil Shale in Kentucky. *Shale Rev., vol. 3, pp. 3-4*, 1921.

Baskerville, Charles. — Analyses of Oil Shales. *Canada Dept. Mines Summ. Report, pp. 156*, Mines Branch, Ottowa, Ontario, 1909.

Baskerville, Charles. — Oil Shales of Canada. *C. R. Cong. International Chim. App., 7e série, vol. 4, pp. 22-31*. Gauthier-Villars, Paris, 1920.

Berthelot. — Sur l'origine des carbures et des combustibles minéraux. *Compt. rend. Ac. Sc. LXII, p. 949*. Gauthier-Villars, Paris, 1866.

Berthier, P. — Analyse de quelques minerais de bitume (de France). *Ann. des Mines, 3e série, vol. 13, pp. 605-616*. Dunod, Paris, 1838.

Berthier, P. — Analyse des schistes bitumineux d'Autun. *Ann. des Mines, 3e série, vol. 13, pp. 616-618*. Dunod, Paris, 1839.

Binney, E. V. — Oil Shales in Australia. *Manchester Geol. Soc. Trans., vol. 10, pp. 63-70*, 3, George St., Manchester, 1871.

Bourjot. — Note sur le gisement des schistes bitumineux à impressions de végétaux de Ménat, etc. *Soc. Géol. France, Bull. 2e séric, vol. 8, pp. 39-44*. Impr. de L. Martinet, Paris, 1850.

Bourrey et Marquet. — Traité d'Analyse chimique. Librairie Octave Doin, Paris.

Bowen, C. F. — Phosphate Oil Shales Near Dell and Delon, Mont. U. S. *Geol. Sur. Bull. 661-1*, Govt. Print. Off. Washington, 1918.

Brothwell, L. — Oil Shale Activities. *Amer. Gas. Journ., vol. 114, pp. 336-346-347. Apr. 16. Amer. Gas Ligth Journ.*, 150 Nassau St., New-York, 1921.

Burke, D. N. — The Turfa Mines in Brazil. *U. S. Congs. Repts., vol. 30. pp. 353-355*. Govt. Print. Off. Washington, 1899.

Butterfield, W. G. A. — The Supply of Hydro-Carbon Motor Fuels. *Petroleum World, vol. 10, pp. 374-376*. 32, Great St. London, 1913.

California Oil World. — Brazil Has Large Oil Deposits. *Academy of Sc. San Francisco, p. 5, Déc. 12*, 1918.

Campredon. — Guide du Chimiste métallurgiste. Béranger, Paris.

Campbell, R. M. — Historical Review of Theories Advanced by American Geologists to Account for the Origin and Accumulation of Oil. *Econ. Geol. VII.* Govt. Print. Off., Washington, 1911.

Carte géologique au 1/80.000 du Département du Doubs, par Résal.

Carte géologique au 1/80.000. Feuilles de Montbéliard, Gray, Langres et Lure (Service de la Carte géologique de France), Béranger, Paris.

Castel. — Sur les schistes bitumineux de Vognas (Ardèche). *C. R. Acad., vol. 64, pp. 1183-1185.* Gauthier-Villars, Paris, 1867.

Chabrie. — The Industrial Chemist, *p. 391*, Sept. 1926.

Chautard, Jean. — Le Problème de l'origine des pétroles. *B. Ind. Min. 5e sér., t. VIII, pp. 111-148.* La Société de l'Industrie min., Saint-Etienne, 1915.

Chautard, Jean. — Les Gisements de Pétrole. Doin, Paris, 1922.

Chesneau, G. — Principes théoriques et pratiques d'analyse minérale. Librairie Béranger, Paris.

Chesneau, G. — Rapport sur l'industrie des huiles de schistes en France et en Angleterre. *Ann. des Mines.* Dunod, Paris, 1893.

Chimie et Industrie. — Congrès international des Combustibles liquides, *Oct. 1922; numéro spécial.* Vaugirard, Paris, 1922.

Chosson. — De la situation de l'industrie des schistes bitumineux du bassin d'Autun. *Ann. des Mines, 6e série, vol. 20, pp. 347-328.* Dunod, Paris, 1871.

Clapp, F. G. et divers. — Petroleum and Natural Gas Resources of Canada. *Canada Dept Mines Br. n° 291, pt 2, pp. 6-15*, Mines Branch, Ottawa, Ont., 1915.

Clayton, E. G. — Carboniferous Shales of Argentina. *Chem. News, vol. 87, p. 217.* 97, Shoe Lane, London, 1903.

Coke, P. S. — The Oil Shale Industry. *Railroad Red Book, vol. 38. n° 4, pp. 391-393*, Dearborn Str., Chicago, 1921.

Colomer et Lordier. — Combustibles industriels, Dunod, Paris, 1921.

Commonwealth of Australia. — Oil Shales of Australia. *Off. Year. Book for 1901-1917, pp. 469-470*, 1918.

Coste, E. M. — Volcanic Origin of Natural Gas and Petroleum. *Canada Jour. Min. Inst. VI, pp. 23-128*, Can. Min. Inst., Ottowa, 1903.

Cross, Ro . — No Gasoline From Shale. *Nat. Pet. News., vol. 10. pp. 42-46.* Nat. Petrol. Pub. Co., Cleveland, 1918.

Cunningham-Craig, E. H. — The Origin of Oil Shale. *Roy. Soc. Edinburgh Proc., vol. 36, pp. 44-86*, Robt. Grant and Son, Edinburgh, 1916.

Cunningham-Craig. — Kukkersite : the Oil Shale of Esthonia. *Journ. Inst. Petroleum. Tech., vol. 8*, Inst. of Petr. Tech. W. C. 2, London.

Delahaye, H. — Huiles minérales. Dunod, Paris, 1911.

De Launey. — Géologie de la France, *p. 408-426.* Colin, Paris, 1921.

Deprat, J. — Sur le passage du Toarcien au Médio-Jurassique. *B. S. G. F. 4e sér., t. IV, p. 679.* Le Bigot frères, Lille, 1904.

Dolch, M. — Uber die Untersuchung eines besonders hochwertigen bituminôse Schiefers. *Petroleum Zeitscher., Jahr., 33, pp. 122-125., Sept. 15. Chem. Abstr. vol. 15, p. 310.* Ohio State U. Columbus, 1921.

Donalth, E. — Zur Eiferhung der Schweifercel-Industrie in Osterreich Rohcel-Industie, July, 1919.

Dosios, Mynel. — Les Schistes bitumineux du Toarcien du Département du Jura. Imprimerie de l'Est, Besançon, 1924.

D'Orbigny. — Paléontologie française. Masson, Paris, 1842.

Ells, R. W. — Notes on the Geology of the Oil Shales of Scotland and Their Relations to Somewhat Similar Oil Shales in Eastern Canada. *Roy. Soc. Canada Trans. 3e ser., vol. 3, sect. 4, pp. 35. Roy. Soc. Canada*, Ottowa, Ontario, 1909.

Engineering and Mining Journal. — Distillation of Oil Shales in Germany, *vol. 108, n° 117, p. 694. Eng. and Min. Jour.*, New-York, 1919.

Engler, C. — Das Bitumen. *Chem. Zentr., vol. 1, p. 1050*, Côthen, 1902.

Engler, C. — Thèses sur les formations du pétrole. *N° 1, pp. 8-10*, Bucarest, 1908.

Fournier, E. — Etude sur les Schistes bitumineux du Toarcien de Franche-Comté. Manuscrit inédit.

Fournier, E. — Les ressources minières et industrielles du sous-sol Franc-Comtois, *Franche-Comté et Monts-Jura, n°s 25, 27, 29, 31.* Humbert, Besançon, 1921-1922.

Fournier, E. — Nouvelles études sur la Tectonique du Jura Franc-Comtois, *B. S. G. F. (4), IV, p. 497.* Bigot frères, Lille, 1904.

Fournier, E. — Etude sur la Tectonique du Jura. *Feuille des jeunes naturalistes, 1°, n° 336.* Oberthür, Rennes, oct. 1898.

Fresenius. — Traité d'analyse chimique quantitative. Masson, Paris. 1909.

Gaefe. — Die Scottische Shieferteerindustrie. *Petrol, p. 69, Petroleum W.*, 62, Berlin, 1910.

Gasfias. — Petroleum Resources of the World. Dunod, Paris, 1924.

Gavin, M. J. and Aydelatte, J. I. — Solubility of oil shale in solvents of petroleum. *U. S. Bur. Min. Rept. Invest. n° 2313, 4 pp. Govt. Print. Off.*, Washington, 1922.

Gavin, M. J. and Karrick, L. C. — Nature of Oil Shale Obtained From Oil Shale assay retort used by Bur. of. Mines. *U. S. Bur. Min. Inv. n° 2254, 11 pp. Govt. Print. Off.* Washington, 1920.

Gavin, M. J. and Sharp, L. H. — Some Physical and Chemical Data on Colorado Oil Shale. *U. S. Bur. Min. Rept. Invest. n° 2155. Govt. Print. Off.* Washington, 1920.

Gavin, M. J. Hill, H. H. and Perdew, W. E. — Notes on the oil shale industry with particular reference to the Rocky Mountain Region. *U. S. Bur. Min. Rept. n° 2256, 36 pp. Govt. Prt. Off.*, Washington, 1921.

Cape Gérard. — Compte rendu d'excursions géologiques faites sous la direction de M. Fournier. *Mém. Soc. Hist. Nat. du Doubs, n° 16, p. 14, (II) mai-déc.* Dodivers, Besançon, 1908.

Girardot, A. — Paléonstostatique jurassique. Marion, Besançon, 1905.

Girardot, A. — Géologie stratigraphique de la Franche-Comté septentrionale. Marion, Besançon, 1922.

Grehel, A. — Des remèdes à la crise des calories. *Chim. et Industrie. vol. 2, n° 3, pp. 255-263.* Vaugirard, Paris, 1920.

Grosjean, J. — Etude sur les schistes bitumineux du Lias Supérieur du Département du Doubs et sur les huiles lourdes qu'ils renferment, Imprimerie de l'Est, Besançon, 1924.

Guiselen, A. — Oil Shale, *Chimie et Industrie, vol. 2, n° 3, p. 348*, Vaugirard, Paris, 1919.

Guiselin, A. — Les combustibles liquides. Dunod, Paris, 1918.

Hall, W. A. — Gasoline Can be Taken From Oil Shale. *Nat. Petr. News, vol. 10, Nat. Pet. Pub. Co.* Cleveland, March, 1918.

Hardel, J. — Recherche et exploitation du pétrole. Dunod, Paris, 1920.

Henry, M. — Études stratigraphiques et paléontologiques sur l'Infralias de la Franche-Comté. Dodivers, Besançon, 1876 (Thèse de Doctorat).

Karrick, L. C. — Some Factors Affecting Products From Destructive Distillation of Oil Shales. *U. S. Bur. Min. Rept. Invest. n° 2324, 5 pp. Govt. Print. Off. Washington*, 1922.

Lacroix. — Minéralogie de la France. Béranger, Paris, 1910.

Lamoureux, L. — Une politique des combustibles liquides, un exemple : les schistes. *Rev. Pet. XI, n° 64, p. 5.* Prés-Saint-Gervais, Paris, 1906.

Lane, F. K. — Conservation Through Engineering. *U. S. Geol. Survey Bull. n°s 705, 35 pp., Govt. Print. Off.*, Washington, 1920.

La Revue Pétrolifère. — N^os^ 189, 190, 191, 193, 194, 195, 196, 197, 170, 134, 155, 174. Prés-Saint-Gervais, Paris.

Laurent, A. — De l'huile des schistes bitumineux et de quelques produits qu'on en obtient. *Congrès internat. de Chimie. Compt. rend., vol. 4, pp. 909-912.* Gauthier-Villars, Paris, 1918.

Lefebvre. — Notice sur les mines de bitume de Bastennes et de Goujacq (Landes). *Ann. des Mines, 3^e^ sér., vol. 13, pp. 585-594.* Dunod, Paris, 1838.

Lekowitch. — Technologie et analyse chimique des huiles grasses et cires. Dunod, Paris, 1916.

Mabrey. — Relations to the Chemical Composition of Petroleum to its genesis and geological occurence. *Econ. Geol., II, p. 250.* Govt. Print. Off., Washington, 1916.

Maisons. — Huiles et essences de schistes; une richesse inexploitée de notre sol. *La Nature, avr. 16, pp. 254-255.* Masson, Paris, 1921.

Mckee, R. H. and Lyder, E. E. — Thermal Decomposition of Oil Shales. *Columbia U. Eng. and Sci. Papers*, Col. U., New-York. Aug. 1, 1921.

Mendeleeff. — Origine du pétrole. *Rev. Sc., XIII, p. 103.* Doin, Paris, 1898.

Meulen. — Une nouvelle méthode du dosage du soufre dans les composés organiques et dans quelques produits techniques : le pétrole, l'huile, le gaz d'éclairage, et le caoutchouc. *Rec. Tr. Chim. P. B. T., XII, pp. 112-121*, 1922, cité dans le *B. S. G. F., t. XXXII, p. 1352.* Masson, Paris, 1922.

Moreau. — Manuel d'Ichthyologie française des huiles industrielles (fabrication, transformations, applications). Dunod, Paris, 1892.

Muspratt. — Theoretische praktische und analytische Chem. *Vol. 6, pp. 1898-2003*, 1898.

Nicolardot, P. and Bourier, H. — (Analysis of Shales). *Chim. et Ind., vol. 2. pp. 770-777.* Vaugirard, Paris, 1919. *Chem. Ab., vol. 13, p. 2650, Nov. 10*, Ohio State U., Columbus, 1919.

D'Orbigny, — Paléontologie française. Masson, Paris, 1842.

Passagez, A. — La déshydration du pétrole. *Rèv. Petr., vol. VII, n° 44*, Pré-Saint-Gervais, Paris, 1923.

Petroff, P. — Note sur l'appareil de Fischer pour la détermination rapide de la teneur en goudron primaire, des schistes, lignites et charbons bitumineux. *Les Matières grasses, n° 192, pp. 6754-6756.* 1924.

Potonie, H. — Die Enstehungder Steinkohle und der Kaustobiolthe Uberhaupt wie des Portes Braunkohle. *Des Petroleums. W.* 62. Berlin, 1920.

Pruvost. — Les poissons fossiles du terrain houiller du Nord de la France. *C. R. Acad. Vol. 167, pp. 1041-1043.* Gauthier-Villars, Paris.

Reimen. — Guide pratique du chimiste. Béranger, Paris.

Renoult, B. — Les microorganismes des lignites. *C. R. Acad. Vol. 126, pp. 1828-1831.* Gauthier-Villars, Paris, 1896.

Roberts, W. and Fraser, A. — Procédé simple pour doser l'eau dans le pétrole. *Chim. et Ind. T. XXXIX, pp. 197-198.* Vaugirard, Paris, 1910.

Scheithauer. — Die Shewelteere, ihre Gewinnung und verarbeitung, Leipzig, 1911.

Scheithauer. — Die Fabrikation der mineral ohle und der Parrefines aus Scheveelkohle, Schiefer, etc. Brunschweing, 1913.

Simonin, L. — Sur les schistes bitumineux de Vognas. *C. R. Acad. Vol. 64, pp. 1138-1185.* Gauthier-Villars, Paris, 1867.

Singer, L. — Fabrikation von ôel aus Schiéfern. *Petr. Zeitschr., II, vol. 15, pp. 668-670-698-701. Petroleum, Berlin, W 62, et Oil and Gas. Jour.*, 1920.

St. Evre, Edouard. — Note sur divers hydrocarbures provenant de l'huile de schiste. *C. R. Acad. Vol. 29, p. 339.* Gauthier-Villars, Paris, 1849.

Thirria. — Statistique de la Haute-Saône. Outhenin-Chalandre fils, Besançon, 1833.

Twenhofel, W. H. — Treatise on Sedimentation. Williams Wilkins et Son. Baltimore, 1926.

Vézian, A. — Considérations générales sur la géologie du massif Jurassien. *Mem. Soc. d'Em. du Doubs.* Dodivers, Besançon, 1893.

White, D. — Late Theories Regarding the Origin of Oil. *Geol. Soc. Amer. Bull. XXVIII, pp. 727-734, Geol. Soc. of. Amer.* New-York, 1917.

Winchester, Dean E. — Oil Shales of the Rocky Mountain Region. *U. S. Govt. Bull., n° 729, Dep. of Int. Govt. Print. Off.* Washington, 1923.

Winchester, Dean E. — Oil Shales of the Unita Basin, Northeastern Utah. *U. S. Geol. Sur. Bull. 691-B. Govt. Print. Off.* Washington, 1918.

Winchester, Dean E. — Oil Shale in Northwestern Colorado and Adjacent Areas. *U. S. Geol. Sur. Bull. 641. F. Govt Print. Off.* Washington, 1916.

X. — Méthode de l'Institut chimique de Nancy. Separation de Fe^2O^3 et Al^2O^3. Eléments de gravimétrie. *Lab. de 2e année.*

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Les zones tectoniques de la Haute-Saône et leurs relations avec les Vosges, la chaîne du Jura et le Plateau Central.

Vu et approuvé :
Besançon, le 16 juin 1927.
Le Doyen de la Faculté des Sciences,
J. CHAUDIER.

Vu et permis d'imprimer :
Besançon, le 17 juin 1927.
Le Recteur de l'Académie de Besançon,
F. ALENGRY.

Impr. Millot frères, 20, rue Gambetta, Besançon